ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Herausgegeben von der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft,

unter Leitung von

Prof. Dr. R. ABEGG-Breslau.

Verlag von WILHELM KNAPP in Halle a. S.

Nr. 1. 2. Januar 1902. VIII. Jahrgang.

Die Zeitschrift für Elektrochemie erscheint wöchentlich einmal an jedem Donnerstag im monatlichen Umfang von etwa 6 Bogen. Das Abonnement kostet vierteljährlich Mk. 4,—. Für Mitglieder der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft kostenfrei. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post (Post-Zeitungs-Katalog Nr. 8485), sowie die Verlagsbuchhandlung von Wilhelm Knapp in Halle a. S., Mühlweg 19, entgegen; Inserate werden für die dreigespaltene Petitzeile mit 30 Pfg. berechnet. Bei Wiederholungen tritt Ermässigung ein.

Die Adresse für Manuskripte und Zusendungen an die Redaktion ist: Prof. Dr. R. Abegg, Breslau, Kaiser Wilhelmstrasse 70. Von Originalarbeiten werden, wenn andere Wünsche **auf den Manuskripten** oder **Korrekturbogen** nicht geäussert werden, den Herren Autoren 25 Sonderabdrücke zugestellt.

Inhalt des ersten Heftes.

Namen- und Sach-Register.

(Fortsetzung umseitig.)

Zeitschrift

für

Elektrochemie.

Herausgegeben

von der

Deutschen Bunsen Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie

(früher Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft)

unter Leitung von

Prof. Dr. **R. Abegg**-Breslau.

Achter Jahrgang.
1902.

Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 1. 2. Januar 1902. VIII. Jahrgang.

VERSUCHE ÜBER ALUMINIUMDARSTELLUNG.

Von *F. Haber* und *R. Geipert*.

(Aus dem chemisch-technischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe i. B.)

§ 1. Das Thema. Die Darstellung des Aluminiums durch Elektrolyse der schmelzflüssigen Lösung von Thonerde in Kryolith bildet den Gegenstand einer Weltindustrie. Es ist wohlbekannt, dass das Bad durch die Stromwärme selbst im Flusse gehalten werden muss und dass Thonerde in dem Maasse nachgesetzt wird, in dem sie verbraucht wird. Ueber alle Einzelheiten des elektrolytischen Prozesses sind die Nachrichten hingegen dürftiger. Am eingehendsten ist wohl unter den an die Oeffentlichkeit gelangten Angaben aus technischen Kreisen die Beschreibung, welche der ehemalige Leiter der Aluminiumfabrik in St. Michel, H. Becker, in seinem Manuel d'Electrochimie [1]) gegeben hat. Eine Reihe seiner Angaben erwecken den Eindruck, dass er, hinsichtlich der Badzusammensetzung, ältere und verlassene Vorschriften mitteilt. Deutlich geht indessen aus seiner Beschreibung hervor, dass sich in einem einfachen Kohletrog mit Kohleanoden ohne gekühlte Eisenpole, die dafür vielfach erwähnt und vielleicht auch hier und da benutzt werden, arbeiten lässt. Dasselbe lehren auch die Nachrichten, welche sich in Rothwells „Mineral Industrie“ und bei Chandler [2]) finden.

Die Angaben über den Spannungsverbrauch sind in der Litteratur einigermaassen auseinandergehend, aber im Mittel kommen sie doch auf rund 7 Volt heraus. Bernard giebt 7 bis 8 Volt an und beschreibt, wie man sich durch eine in den Nebenschluss geschaltete 9 Volt-Glühlampe von dem richtigen Gang der Elektrolyse überzeugt. Leuchtet die Lampe hell, so ist die Spannung zu hoch und es fehlt an Thonerde, deren Zusatz die Badspannung herabdrückt. Analog berichtet Langley (l. c.), dass nach genügendem Thonerdezusatz die Badspannung 6 bis 7 Volt beträgt. Kingmann beziffert den Spannungsverbrauch auf 9 Volt, Minet (siehe § 2) auf 8 Volt, Kershaw rechnet mit 5,5 bis 10 Volt, Borchers unter Reserve mit 9 bis 10 Volt. Auch die Daten in der Litteratur über die Stromdichte sind meist unbestimmt. Milde [1]) und Borchers [2]) geben 2,5 Amp/qcm, was zu unseren Ergebnissen ganz befriedigend passt. Dabei ist zu beachten, dass derartige Stromdichte-Angaben sich verschieden verstehen lassen. Denn wenn das Gefäss selbst als Kathode dient, so kann man entweder seine Innenfläche, oder den Badquerschnitt, oder den Querschnitt der Anode, bezw. eine dem Anodenquerschnitt gleiche Fläche des Gefässbodens als

1) Paris 1898.

2) Rothwell 1892, 14 und Chandler, Journ. of the Society of the Chemical Industrie 1900, S. 609. Die beiden Beschreibungen lauten gekürzt:

Rothwell:

Der Ofen ist ein rechteckiger Eisenkasten, oben offen, an den Seiten und am Boden dick mit Kohle ausgekleidet. Dieser ganze Ofen dient als Kathode. Die Anode besteht aus einer Anzahl Kohlecylinder, 7,5 cm im Durchmesser und 35 cm bis 50 cm lang. Jeder Ofen empfängt etwa 8 Volt und 3000 Amp. Der Widerstand ist anfangs hoch, solange man nur Kryolith zugegen hat, und fällt, sobald man Thonerde einträgt. Die Spannung stellt sich dann konstant auf 6 bis 10 Volt.

Chandler:

Der Ofen ist ein rechteckiges Eisengefäss, dick mit Kohle ausgekleidet. Die Kohleauskleidung lässt einen Hohlraum von 1,37 m Länge, 0,76 m Breite und 0,15 m Tiefe frei. Die Kohleauskleidung dient als Kathode. 40 Anoden in 4 Reihen von je 10 werden benutzt. In unabgebrauchtem Zustande sind diese Anoden 45 cm lang und 7,5 cm dick. Eine Glühlampe ist dem Bade parallel geschaltet und leuchtet auf, wenn die Badspannung steigt. Der Arbeiter hat dann sogleich Thonerde nachzutragen, welche die Spannung erniedrigt.

Aehnlich beschreibt Langley (Wagner-Fischers Jahresbericht der chem. Technologie 1894, S. 358) die Arbeitsweise.

Man vergleiche auch Rothwell 1898, 28 und 1900, 21, wo neben auszugsweiser Angabe der Daten von Chandler solche von Kingmann wiedergegeben sind, ferner die Zusammenfassung von Kershaw in The Electrician 1896/97, Bd. **38**, 466.

1) Milde, Das Aluminium. Ahrens' Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Bd. 4, 1899. Anscheinend giebt Milde in diesem Punkte nur die Borchersschen Nachrichten wieder.

2) Borchers, Elektrometallurgie. 2. Aufl. 153 (1896).

vom Strom bestrahlte Fläche der Stromdichteangabe unterlegen.

Eine erfolgreiche Nachahmung des technischen Aluminiumprozesses im kleinen mit Kohletiegeln als elektrolytischen Trögen und Kohleanoden, deren Ergebnisse erlauben würden, die Angaben aus der Praxis zu kontrollieren, scheint bisher nicht erfolgt oder doch nicht publiziert worden zu sein. Dass sie Schwierigkeiten bietet, ist aus Borchers' Angaben (l. c.) zu entnehmen, der hervorhebt, dass er mit Kohletiegeln kein brauchbares Metall erzielen konnte und deswegen zur Auskleidung des Badraumes mit Thonerde überging.

Wir haben uns bemüht, diese Lücke zu schliessen, und berichten hier über unsere Ergebnisse. Man wird es an Hand derselben leicht finden, sich jederzeit einige Hundert Gramm Aluminium aus einem schmelzflüssigen Bade von Kryolith und Thonerde mit Kohleanoden und Kohletiegeln zu bereiten. Das Metall, welches wir herstellten, haben wir untersucht und ungemein rein gefunden. Wir haben es auch ausgewalzt und mit dem gewalzten Material Zerreissproben gemacht, welche dieselben Zahlen lieferten, die Moissan[1]) für reines Aluminium gefunden hat.

Man wird sich also aus unseren Angaben ein Bild machen können, wie die Herstellung des Aluminiums im grossen verläuft, wobei ins Gewicht fällt, dass der Prozess um so leichter vor sich geht, je grösser die Dimension ist, in der man ihn ausführt. Herr cand. chem. Franz Russ, der unter Leitung von F. Haber früher Vorversuche unternahm, fand es zwar leicht, eine einige Gramm wiegende Aluminiumkugel in einem kleinen Kohletiegel elektrolytisch zu machen, aber eine längere zeitliche Ausdehnung der Elektrolyse begegnete Schwierigkeiten. Indem wir später die Versuchsanordnung etwas grösser wählten, verschwand diese Störung.

§ 2. Der Ofen.

Wir haben für unsere Versuche den in Fig. 1 dargestellten Ofen benutzt[2]), welcher schon bei einem Teil der Vorversuche von Herrn Franz Russ verwendet werden konnte.

Er ist, genau genommen, nichts als ein Kohleblock mit einer Aushöhlung, in welche eine Kohleanode an einem beweglichen, stromzuführenden Halter hinabgesenkt wird. Die Anordnung hat sich uns sehr bewährt. Die Kohleblöcke verdanken wir dem Interesse, welches der inzwischen verstorbene gleichnamige Gründer der Firma Dr. Albert Lessing in Nürnberg, Fabrik künstlicher Kohlen, unseren Absichten widmete, und der Liebenswürdigkeit seines Sohnes und Nachfolgers in der Leitung des Hauses. Sie waren aus bestem, aschenärmstem Material hergestellt. Wir haben sie mehrfach in ihren Dimensionen abgeändert, bis wir bei den durch die Zeichnung dargestellten Verhältnissen stehen blieben. Danach ist die lichte Weite des Raumes, in welchem die Elektrolyse stattfindet, an der (kreisförmigen) Basis 113 mm, an der oberen (kreisförmigen) Oeffnung 138 mm und die Tiefe 70 mm, während die Anodenkohle einen kreisförmigen Querschnitt von 34,22 qcm besitzt, also 66 mm Durchmesser hat. Auf diese Grössenverhältnisse kommt viel an. Ist die Oeffnung zu tief, so ist es höchst unbequem, das Bad dauernd in Betrieb zu halten. Denn da man mit der Anode tief hinabgehen und der Gegenelektrode sich stark nähern muss, um rationell zu arbeiten, so hat der obere Teil des Bades eine fatale Neigung, einzufrieren und zu verkrusten, wenn das Gefäss tiefer und dabei mit schmelzflüssiger Masse erfüllt ist. Nimmt man aber einen tiefen Hohlraum und füllt ihn nur im unteren Teile mit Schmelzgut, so ist es wiederum misslich, das Bad im Fortgang der Elektrolyse nachzuspeisen. Es kommt dann überaus leicht vor, dass die nachgetragenen Mengen an Thonerde, statt sich im Bade zu lösen, in dem Zwischenraum zwischen Anodenkohle und Badwand eine harte Kruste bilden, welche die Beweglichkeit der Anode und damit den Versuch in Frage stellt. Auch die Bemessung des Anodenquerschnitts im Verhältnis zur lichten Weite des Tiegels ist sehr zu beachten. Wählt man die Anode zu dick, so dass ihr Spielraum zwischen den Tiegelwänden zu klein ist, so tritt einerseits schon beim Nachregulieren der Anode leicht Kurzschluss nach den Kohlenwänden hin auf, dann aber zeigt sich, auch wenn es nicht zum Kurzschluss und zur Lichtbogenbildung kommt, die recht lästige Erscheinung, dass die

1) Moissan, Der elektrische Ofen. Deutsch von Zettel. Berlin. 1897, 250.

2) Ausgeführt gleich den anderen hier beschriebenen Vorrichtungen von der Elektrotechnischen Werkstätte von Grund & Oehmichen in Karlsruhe.

Stromlinien vorzugsweise nach einer oder anderer Stelle der Seitenwand hin strahlen. Das führt zu einer ungleichen Wärmeverteilung im Schmelzfluss, die in kurzem den ruhigen Fortgang der Elektrolyse stört.

Die Wandstärke und die Bodendicke unseres Kohleblockes wird man nach den Maassen, welche die Zeichnung giebt, etwas gross finden. In der That würden wir sie wohl geringer haben wählen können, wenn es darauf angekommen wäre, mit möglichst wenig Kohlematerial auszulangen. Diese dicken Tiegel aber boten, von dem zufälligen Umstande abgesehen, dass sie zur Hand waren, den Vorteil, mit Asbestpappe umwickelt, aber ohne weiteren Einbau in Wärmeschutzmassen, die Wärme genügend zusammenzuhalten. Minet[1]) beschreibt eine eigentümliche Störung, darin bestehend, dass die Schmelzmasse durch die Tiegelwand dringt, wohl infolge von Rissen, welche diese aufweist. Wir haben eine solche Störung beobachtet, als wir einen Tiegel benutzten, ohne ihn zuvor über der Gasflamme gründlich zu trocknen. Er riss wegen seines Gehaltes an Feuchtigkeit bei der Elektrolyse klaffend auseinander. Mit getrockneten Kohleblöcken kommt ähnliches äusserst selten vor.

Die Stromzufuhr zu unserem Tiegel bewirkten wir anfangs dadurch, dass wir das Ende des negativen Kabels in ein Loch legten, welches in den Kohleblock gebohrt war und es darin fixierten, indem wir diese Oeffnung mit Blei ausgossen. Aber dies erwies sich nicht als sehr praktisch. Danach legten wir Eisenbandagen um den Kohleblock und verbanden dieselben mit dem Ende des Kabels. Schliesslich vereinfachten wir die Anordnung dahin,

Fig. 1.

dass wir den Kohleblock auf eine plane Kupferplatte stellten, die als Stromzuführung diente. Diese Anordnung zeigt die Fig. 1. Es versteht sich, dass dieses Hilfsmittel für eine betriebsmässige Gestaltung des Prozesses nicht vorbildlich sein kann. Man wird im grossen den mit Kohle ausgefütterten Eisenkasten der

1) Compt. rend. **128**, 1165 (1899). Minet sagt merkwürdigerweise: „Das Kohlefutter lässt das Bad durchfiltrieren."

eingangs angezogenen amerikanischen Beschreibungen wählen.

Der Kohleblock steht auf einer Steingutplatte. Diese ist nicht unentbehrlich. Denn da der Halter so konstruiert ist, dass die obere Elektrode von dem Kohletiegel durch eine Holzstange elektrisch isoliert ist, so könnte man den letzteren direkt auf die gusseiserne Fussplatte des Halters stellen. Aber es hat sich praktisch gezeigt, diese Steingutplatte zu benutzen, weil man beim Beginn des Versuches, wenn mit dem Lichtbogen gearbeitet wird und mithin höhere Spannungen zwischen beiden Elektroden bestehen, Schläge erhält, falls man den oberen und unteren Teil des Halters in Abwesenheit dieser Platte zugleich anfasst. Auf der gusseisernen Fussplatte baut sich der Halter in leicht ersichtlicher Weise auf. Zu seiner Konstruktion sind möglichst handelsgängige Stücke benutzt. Als solche boten sich in erster Linie Gasrohre und Verbindungs-(**T**) Stücke.

Es ist auf der gusseisernen Fussplatte zunächst ein zweizölliges Gasrohr aufgerichtet, in welches eine mit Messingblech bekleidete Holzstange drehbar und auf- und niederschiebbar eingepasst ist. Diese Stange kann mittels der Schraube am oberen Ende des zweizölligen Rohres in jeder Stellung fixiert werden. Der Messingbelag der Stange schützt sie vor der Deformation ihrer Oberfläche beim festen Anziehen dieser Schraube. Er lässt den obersten Teil der Stange frei, um den Halterkopf vom Halterfuss, wie erwähnt, elektrisch zu isolieren.

Der seitlich verschiebbare Halterarm besteht aus einem $1\,^1/_2$zölligen Gasrohr. Ein Querschnitt durch die Feststellschraube dieses Rohres gelegt, ist beigefügt. Der eigentliche Halterkopf besteht aus einem Stück Eisen, in welchem ein kleiner Behälter ausgespart ist, der mit Quecksilber (*Hg*) gefüllt wird und zum Einhängen des positiven Kabels dient. Ein Dach aus Schwarzblech, welches in der Figur mit gestrichelten Linien angedeutet ist, kann aufgestülpt werden, um ein Verspritzen von Quecksilber beim Tragen und Schieben des ganzen Ofens zu verhindern. Der eiserne Halterkopf sitzt auf einer Kupferstange, welche mit Gewinde versehen ist (Kupferspindel), und eine Längsnut (Führungsnut) besitzt. In diese Nut greift ein Führungskeil. Durch Bewegen des Drehgriffes lässt sich diese Kupferstange langsam heben und senken, ohne sich zu drehen. Sie läuft in ihrem Unterteil in eine geschlitzte Fassung (geschlitzter Kohlenhalter) aus, in welcher die Kohle durch einen drehbaren Spannring festgeklemmt wird. Will man eine dünnere Kohle benutzen, so bringt man Einlegeringe in die Schlitzfassung, von denen einer seitlich herausgezeichnet ist.

Der Kern der ganzen Einrichtung ist die leichte und feine Regulierbarkeit der Anodenstellung im Fortgang der Elektrolyse. Niemals haben wir Erfolge erzielt, ehe wir dieses einfache, durch Kilianis Patent[1]) vorgezeichnete Hilfsmittel benutzten. Denn wenn es auch leicht gelingt, bei Handführung der Anode oder mit groben Hilfsmitteln eine Zeit lang zu elektrolysieren, so tritt doch beim Mangel fernerer Regulierung der Anodenstellung ziemlich bald der Moment ein, wo das Bad in Unordnung gerät.

Die ganze Anordnung des Versuches giebt Fig. 2. Durch die Liebenswürdigkeit des Herrn Hofrat Prof. Brauer konnten wir als Stromquelle die Dynamomaschine der elektrischen Lichtcentrale unserer Hochschule benutzen. Dieselbe lieferte 300 bis 400 Amp. bei 125 Volt. Da wir im Fortgang der Elektrolyse nur 7 bis 10 Volt benötigten, so mussten wir über 100 Volt Spannung bei dieser Stromstärke in einem Vorschaltwiderstand vernichten. Nichts erwies sich uns dafür praktischer, als ein einfaches Holzfass *D*, in welchem ein hölzerner Führungsdorn *C* in der Mitte aufgerichtet war. An einem Seil, mittels Führungsrolle beweglich, glitt längs desselben eine Elektrode *A* aus Bandeisen auf und nieder, deren Querschnitt unter *E* in der Fig. 2 besonders dargestellt ist, während eine an der Fasswand nahezu anliegende Bandeisenspirale *B* die Gegenelektrode bildete. In das Fass gaben wir verdünnte Sodalösung. Die bewegliche Elektrode wurde nur wenig eingetaucht, und der obere Teil der Lösung im Fass geriet unter der Wirkung der an 40 Kilowatt betragenden Energie, die dort dauernd vernichtet wurde, in starke Erhitzung. Deshalb liessen wir auf die Oberfläche der Lösung im Fass, welche dasselbe randvoll ausfüllte, aus einem Hydranten dauernd einen dünnen Strahl Wasser laufen.

---

1) D. R.-P. Nr. 50508 vom 21. April 1889.

Die heisse, oberste Schicht der Lösung wurde dadurch ständig erneut. Ein langsamer Verlust an Soda, welcher dadurch im Fasse eintrat, liess sich durch öfteres Nachschütten von kleinen Mengen (jeweils eine Hand voll) leicht ausgleichen. Man wird geneigt sein, der Beschreibung nach diese Art der Regulierung für roher zu halten, als sie ist. Es gelingt auffallend leicht und bequem, mit ihrer Hilfe ein gleichbleibendes Gefälle am Ofen zu erzielen, und die Stromstärke von 300 bis 400 Amp. lässt sich in Intervallen von 5 bis 10 Amp. durch Heben und Senken der Anode leicht regulieren.

Die verschwenderische Vernichtung des Hauptanteils der Spannung war wesentlich durch den zufälligen Umstand veranlasst, dass wir 300 bis 400 Amp. nur unter diesem Gefälle verfügbar hatten. Sie bot beiläufig eine Bequemlichkeit, weil sie erlaubte, den Kryolith zunächst mit einem kräftigen Lichtbogen rasch in grösseren Mengen einzuschmelzen. Das einfache Hilfsmittel, welches die Technik nach Bernard (l. c.) benutzt, um die Elektrolyse in Betrieb zu setzen, nämlich einige Kilo flüssiger Schmelze aus einem im Gange befindlichen Ofen in den anzulassenden hinüberzuschütten und so dort ein schmelzflüssiges Bad zu erzeugen, konnten wir natürlich nicht anwenden.

Bei den Vorversuchen wurde die Institutsbatterie benutzt, welche je nach ihrer Schaltung 3 Stunden lang

72 Volt und	40 Amp.
36 „ „	80 „
24 „ „	120 „
12 „ „	240 „

liefern konnte. Es wurde meist mit 72 oder 36 Volt im Lichtbogen das Kryolithbad erschmolzen, Thonerde eingetragen und dann nach Umschaltung auf niedrigere Spannung elektrolysiert. Das war eine Versuchsweise, die an sich ganz gut durchführbar war, für uns aber den besonderen Missstand hatte, dass der

Fig. 2.

Akkumulatorenschaltraum und der Arbeitsraum, in welchem elektrolysiert wurde, räumlich weit getrennt lagen.

Fig. 3 stellt einen Widerstand dar, der bei diesen kleinen Versuchen benutzt wurde. Er ist dem nachgebildet, welchen Haber[1]) früher

1) Haber, Experimentaluntersuchungen über Zersetzung und Verbrennung von Kohlenwasserstoffen. München 1896.

bei seinen gaschemischen Versuchen verwendete. Er besteht aus Nickelinröhren von 0,25 mm Wandstärke, welche parallel gespannt sind. Ihre Wandung durchfliesst der elektrische, ihr Lumen ein kalter Wasserstrom, der aus der städtischen Leitung abgenommen wird. Gleitende Kurzschlussstücke erlauben in einer aus der Fig. 3 leicht ersichtlichen Weise die vom elektrischen Strom durchflossenen Rohrteile von Null bis zur vollen Rohrlänge zu variieren.

Fig. 3.

Ein solches Kurzsschlussstück ist in Fig. 3 herausgezeichnet. Sind alle gleitenden Kurzschlussstücke in die tiefste Stellung herabgeschoben, so muss der Strom alle Rohre durchlaufen. Rückt man sie hinauf, so sind jeweils die unter den gleitenden Kurzschlussstücken befindlichen Rohrpartieen so gut wie stromlos. Man kann mit dieser Anordnung einen Strom von grosser Intensität ungemein fein regulieren.

§ 3. Materialien.

Für die Zusammensetzung des Schmelzflusses benutzen wir wesentlich zwei Stoffe, einen künstlichen Kryolith und eine Thonerde folgender Zusammensetzung:

Künstlicher Kryolith:

SiO_2	0,20	3,73,
Fe_2O_3	0,03	
H_2O	3,50	
Al_2O_3	31,50	96,3 Al_2F_6,
Na_2O	33,00	3,4 NaF.

Thonerde[1]):

Al_2O_3	99,0 %,
SiO_2	0,18 „
Fe_2O_3	0,035 „
Na_2O	0,50 „

Rest zu 100 % Wasser.

Zum Vergleich verwendeten wir einen natürlichen grönländischen Kryolith folgender Zusammensetzung:

SiO_2	3,10	4,08 %.
Fe_2O_3	0,23	
H_2O	0,75	
Al_2O_3	23,30	95,9 % Al_2F_6,
Na_2O	42,50	6 NaF.

Jener künstliche Kryolith und die Thonerde stellen Materialien der Technik dar, die uns aus den Kreisen der Industrie unter Angabe ihrer Zusammensetzung überlassen wurden[2]). Der künstliche Kryolith, den wir benutzten, ist, wie man sieht, genau betrachtet ein Kryolith mit viel

1) Material und Analyse nach Milde (l. c.).

2) Für die Wirtschaftlichkeit der Aluminiumerzeugung sind die Preise dieser Rohstoffe von Interesse. Sie betragen 0,50 Mk. pro 1 kg Thonerde und 0,80 Mk. pro 1 kg des künstlichen Kryoliths, dessen Wert für die Herstellung des Aluminiums wir höher einschätzen als den des natürlichen. Nach den chemischen Aequivalenten sind 1,890 kg Thonerde pro 1 kg Aluminium erforderlich. Rechnet man 40 bis 45 PS-Stunden pro 1 kg Aluminium und rund 180 kg Metall pro PS-Jahr, so betragen die Kosten für Kraft und Thonerde allein 1,20 bis 1,25 Mk. pro 1 kg Aluminium, wenn man auch die Pferdekraft pro Jahr mit dem billigen Preise von 40 bis 50 Mk. ansetzt, dessen sich bevorzugt gelegene Werke erfreuen. Dazu treten Anodenverbrauch, Kryolithverbrauch und Betriebskosten, während der Preis des Metalles $<$ 2 Mk. pro 1 kg beträgt. Man sehe über die Kraftkosten: Mahn, diese Zeitschrift 1901, Heft 75; über Kraftbedarf, Rohmaterialien u. s. w.: Haber, Zeitschr. f. angew. Chemie 1901, Heft 8 und 9; über die Aluminiumpreise: „Statistische Zusammenstellungen von der Metallgesellschaft und der Metallurgischen Gesellschaft“, Frankfurt a. M., Juli 1901.

überschüssigem Fluoraluminium. Wir fanden ihn dem natürlichen Kryolith wesentlich überlegen. Einmal liefert der letztere, seines Gehaltes an Kieselsäure und Eisen wegen, ein Aluminium, welches durch Silicium und Eisen in höchst nachteiliger Weise verunreinigt ist. Dann aber ist auch die Führung des Bades mit dem künstlichen Kryolith leichter, weil der Ueberschuss von Fluoraluminium den Schmelzpunkt herabdrückt, wodurch das Bad in willkommener Weise leichter flüssig wird. Auf der anderen Seite hat der mit überschüssigem Fluoraluminium behaftete künstliche Kryolith den Nachteil, dass er bei sehr hoher Temperatur grösseren Verdampfverlust erleidet. Man muss deshalb bei der Elektrolyse mehr von ihm nachtragen, als vom natürlichen Kryolith, aber die vorerwähnten Vorteile dieses Materials fallen unseres Erachtens schwerer ins Gewicht, als dieser Nachteil[1]), der bei unseren Versuchen wesentlich während des Zusammenschmelzens des Kryoliths im Lichtbogen auffiel. Alle Materialien gelangten als staubfeine Pulver zur Verwendung. Sie sind als solche völlig weiss, doch erscheint die Thonerde ihres krystallinen Charakters willen noch wesentlich weisser als der Kryolith.

§ 4. Vorversuche.

Wir teilen diese früheren, wie erwähnt von Herrn Franz Russ unter Leitung von F. Haber ausgeführten Versuche mit, weil dieselben lehren, wie man in kleinen Dimensionen mit einigem Resultat arbeiten kann. Sie wurden zunächst mit Tiegeln ausgeführt, die ein halbeiförmiges Loch von 6,5 cm Tiefe und 7 cm lichter Weite (im dem obersten, grössten Querschnitt) besassen. Da sich aber die gekrümmte Bodenfläche als unzweckmässig erwies, wurden die Tiegel durch solche mit ebenem Boden ersetzt, deren ähnlich dimensionierter Hohlraum einen abgestumpften, sich schwach nach abwärts verjüngenden Kegel darstellte. Zunächst wurden Anodenkohlen von 1,5 cm Durchmesser benutzt. Der künstliche Kryolith wurde mit dem Lichtbogen eingeschmolzen, Thonerde dem Bade einverleibt und mit wenig eingetauchter Elektrode die Elektrolyse versucht. Dabei war das Ergebnis negativ. Es erwies sich bei den angeführten Dimensionen des Tiegelhohlraumes hingegen leicht möglich, im Laufe einer Stunde eine 4 bis 5 g schwere Aluminiumkugel am Boden zu erzeugen, als der Querschnitt der Anodenkohle zu 3,5 cm gewählt und nach dem Einschmelzen, das binnen wenigen Minuten mit 20 Volt und 100 Amp. erfolgte, bei tief in den Schmelzfluss gesenkter Anode mit 6 bis 10 Volt und 50 Amp. elektrolysiert wurde. Es bildete sich dann die Aluminiumkugel am Boden in genanntem Gewichte, während kleinere Kügelchen an den Gefässwandungen und im Schmelzfluss zerstreut sassen. Für die Zusammensetzung des Bades kamen beispielsweise 170 g des künstlichen Kryoliths und 30 g Thonerde zur Verwendung. Es bildete sich keine erkennbare Menge Aluminiumcarbid. Das Metall war mit dem Messer schneidbar, aber noch nicht so weich, dass die Kugel sich in der Kälte, ohne Risse zu bekommen, unter dem Hammer hätte ausplatten lassen. Das spezifische Gewicht der Metallkugel war in einem Falle 2,722, im anderen 2,768, das der Schmelze, in die sie eingebettet war, 3,116 und 3,037. Die spezifischen Gewichte unserer Rohmaterialien zeigten sich — mit diesen Zahlen zusammengestellt — wie folgt:

Thonerde	3,538,
künstlicher Kryolith	2,6785,
natürlicher Kryolith	2,8154,
Aluminium	2,768 und 2,722,
Schmelze	3,037 und 3,116.

Es versteht sich, dass das spezifische Gewicht derjenigen Anteile der Schmelze bestimmt wurde, welche dicht um die Aluminiumkugel lagen. Alle

---

1) Wir erhitzten zum Vergleich der Flüchtigkeit sorgsam getrocknete Proben von künstlichem und natürlichem Kryolith mit einem sehr starken Teclubrenner im Platintiegel je 2 Stunden lang und bemühten uns, die Proben recht gleichartig zu glühen.

Künstlicher Kryolith:

1,8555 g	verloren	0,1065 g,
1,8560 „	„	0,1485 „

Natürlicher Kryolith:

1,8560 g	verloren	0,0660 g,
1,8564 „	„	0,0665 „

Was die Flüchtigkeitsverhältnisse der Fluoride angeht, so ist bekannt, dass Fluoraluminium bei Weissglut leicht flüchtig ist. Fluornatrium teilt diese Eigenschaft. Dass bei heller Rotglut Verdampfverluste auftreten, ist danach wohl verständlich. Der normale Kryolith scheint seine Komponenten an Feuerbeständigkeit merklich zu übertreffen. Die Wichtigkeit eines leicht schmelzbaren Bades ist danach ohne weiteres deutlich.

spezifischen Gewichte beziehen sich auf die erkalteten, festen Massen. Wie Richards[1]) gezeigt hat, ist das spezifische Gewicht der Schmelze bei hoher Temperatur kleiner als das des Metalles. Daher ist dieses im Bade selbst schwerer und bleibt während der Elektrolyse unten.

Mit dem natürlichen Kryolith misslang die Wiederholung des Versuches. Das Bad war viel heisser (schwer schmelzbarer).

Bestimmend dafür, dass wir zu grösseren Versuchsdimensionen übergingen, war der Umstand, dass diese kleinen Bäder nach einstündiger Elektrolyse längstens einfroren oder sonst Störungen auftraten. Man kann sie zwar mit dem Lichtbogen immer wieder in gleichmässigen Fluss bringen, aber dieses drastische Hilfsmittel wirbelt das Bad total durcheinander und führt zur Zerstörung vorher gebildeten Aluminiums. Eine befriedigende Elektrolyse des Schmelzflusses muss so gleichmässig und ruhig verlaufen, wie eine elektroanalytische Metallfällung, und wir haben alle Versuche verworfen, bei denen dies nicht dauernd der Fall war. Auch war, solange die Bäder längstens binnen einer Stunde nach Versuchsbeginn einfroren, die Gewähr nicht gegeben, dass die Badzusammensetzung richtig war. Denn es liegt nahe, zu denken, dass hier vom Einschmelzen her eine gewisse Ueberhitzung von Tiegel und Schmelzgut besteht, die langsam schwindet, wobei dann das Bad erstarrt. Ein richtig zusammengesetztes Bad wird bei passenden Stromverhältnissen hingegen offenbar nicht einfrieren.

Schliesslich ergab sich bei bei den Vorversuchen, dass das spezifische Gewicht der Badschichten nach dem Erkalten stark differierte. Der Schmelzfluss hatte sich also beim Nachsetzen von Thonerde und Kryolith während des Versuches nicht homogen erhalten, und es schien aussichtslos, diese Homogenität bei den kleinen Dimensionen zu erreichen, da man nicht stark umrühren darf, ohne fürchten zu müssen, Aluminium in die Höhe zu wirbeln und dadurch an die Anode zu bringen.

(Schluss folgt.)

1) Siehe Haber, Grundriss der technischen Elektrochemie, München, 1898, 366.

ÜBER DIE BEI DER ELEKTROLYTISCHEN DARSTELLUNG VON ALKALIHYPOCHLORITEN UND -CHLORATEN ERREICHBAREN STROM- UND ENERGIEAUSBEUTEN.

Von *F. Foerster* und *Erich Müller*.

(Aus dem elektrochemischen Laboratorium der Königl. Sächs. Technischen Hochschule zu Dresden.)

Einleitung.

Seitdem wir[1]) im Jahre 1899 auf Grund experimenteller Untersuchungen eine Theorie der bei der Alkalichlorid-Elektrolyse an der Anode und im Elektrolyten sich abspielenden Vorgänge aufzustellen versucht haben, ist dieses Erscheinungsgebiet fortdauernd im Dresdener elektrochemischen Laboratorium bearbeitet worden. Einerseits waren wir bestrebt, die unserer Auffassung von Wohlwill und von Lorenz und Wehrlin entgegengestellten Ansichten zu prüfen, anderseits haben wir uns aber bemüht, vor allem die Nützlichkeit unserer Theorie zu beweisen. In ersterer Hinsicht ist im Laufe dieser jahrelangen Arbeiten ein ziemlich umfangreiches Material gesammelt worden, durch welches wir uns berechtigt glauben, die wesentlichen Gesichtspunkte unserer früheren Mitteilungen aufrecht zu halten; die Veröffentlichung der Hauptergebnisse dieser nunmehr abgeschlossenen Untersuchungen soll bald erfolgen. In der zweiten Richtung arbeitend, haben wir aus unserer Theorie ein Verfahren abgeleitet, nach welchem chlorsaure Alkalisalze durch Elektrolyse in nahezu theoretischer Stromausbeute dargestellt werden können. Ueber dieses soll in der vorliegenden Mitteilung berichtet werden. Da wir im Verlauf unserer Arbeiten auch die für die elektrolytische Hypochloritgewinnung bestehende Grenze gefunden zu haben glauben, sollen auch diese Erfahrungen im Zusammenhange mit den vorerwähnten hier mitgeteilt werden.

Dass die kathodische Reduktion der unterchlorigsauren Salze und die anodische Ent-

1) Zeitschr. f. Elektrochemie **6**, 11, und Zeitschr. f. anorgan. Chemie **22**, 1 und 33.

wicklung von gasförmigem Sauerstoff die Ursachen der Stromverluste bei der elektrolytischen D·rstellung der Hypochlorite und Chlorate sind, ist seit den Untersuchungen Foghs bekannt. Auch die Wege, die erstere zu vermindern, bezw. zu vermeiden, haben zahlreiche Arbeiten kennen gelehrt. Insbesondere hat das Verfahren des Zusatzes von Chromat zum Elektrolyten, welches von Imhoff zum Patent[1]) angemeldet, fast gleichzeitig aber auch von E. Müller[2]) selbständig gefunden wurde, sich als ein ganz vortreffliches Mittel bewährt, die kathodische Reduktion der unterchlorigsauren Salze auf ganz unerhebliche Beträge herabzusetzen. Dass diese Wirkung des chromsauren Kaliums in der Bildung eines Diaphragmas auf der Kathode beruht, und in nichts anderem, ist vor kurzem[3]) von E. Müller eingehend erwiesen worden. Es soll aber bei dieser Gelegenheit auch betont werden, dass der Chromatzusatz auch die bei hohen Stromdichten unvermeidliche mechanische Zerstörung des Platins der Kathoden verhindert, wie er nach den Beobachtungen von Bredig und Haber[4]) auch die kathodische Zerstäubung des Bleis aufhebt. Ebenso gut, wie auf Platin, bildet sich das aus dem Chromat herrührende Diaphragma auf Kohlen beliebigen Ursprungs aus, welche somit, zumal angesichts der hierauf bezüglichen Beobachtungen Sprössers[5]), ein vortreffliches Material für die Kathoden bei der elektrolytischen Darstellung von Hypochloriten und Chloraten abgeben.

Waren somit die kathodischen Störungen durch die früheren Arbeiten bereits beseitigt, so lief die von uns in Angriff genommene Aufgabe darauf hinaus, nun auch noch die durch die anodische Sauerstoffentwicklung bedingten Stromverluste auf ihr Mindestmaass herabzusetzen.

---

1) D. R.-P. 110420.

2) E. Müller, Zeitschr. f. Elektroch. 5, 469.

3) Zeitschr. f. Elektroch. 7, 398.

4) Berichte d. D. Chem. Ges. 1898, 2741 und 2744.

5) Zeitschr. f. Elektroch. 7, 1027.

I. Verminderung der Sauerstoffentwicklung bei der Hypochloritdarstellung.

Da dem Betrage nach die Herabsetzung der Stromausbeute durch die kathodische Reduktion erheblich grösser ist, als diejenige, welche in den anodischen Vorgängen begründet liegt, so bedeutete die Einführung des Chromates in die Alkalichloridelektrolyse gerade für die Hypochloriterzeugung eine sehr erhebliche Steigerung der im Elektrolyten erreichbaren Konzentration des Hypochloritsauerstoffes, sowie der Stromausbeute an diesen Verbindungen.

Unsere inzwischen auch von Brochet[1]) bestätigten Versuche haben gezeigt, was in dieser Hinsicht erreichbar ist. Hierüber giebt die folgende Uebersicht 1 Auskunft, welche auch einen Vergleich mit den früher unter den günstigsten Bedingungen erhaltenen Ergebnissen erlaubt.

Uebersicht 1.

Der Versuch ist ausgeführt von:	Temperatur	Anodische Stromdichte	1 Liter des Elektrolyten enthielt:	Klemmenspannung	Es wurden erreicht: Gramm Hypochlorit-Sauerstoff	Gramm bleichendes Chlor	Stromausbeute
	Grad			Volt	in 1 Liter		%
Brochet	15,5	0,045	200 g KCl	4,2	5,4	23,5	84,0
E. Müller	8 — 12	0,075	300 g $NaCl$	5,4	4,36	19,3	92,0
E. Müller	8 — 12	0,075	300 g $NaCl$	5,4	5,88	26,0	80,0
Foerster	13	0,17	280 g $NaCl$	5,0	6,8	30,1	82,0
Haber und Grinberg[2])	20 — 24	1,0	200 g KCl	—	5,16	22,84	32,4
Haber und Grinberg	18 — 30	2,0	200 g KCl	—	3,15	13,96	80,0

Während früher die Erreichung einer irgend erheblicheren Hypochloritkonzentration an Innehaltung hoher Stromdichten gebunden war, beseitigt die Benutzung des Chromates diesen Zwang und erlaubt, zumal für die Herstellung verdünnterer Bleichlaugen, in weiten Grenzen wechselnde Stromdichten anzuwenden.

Der Stromverlust, welcher auch bei diesen Versuchen hervortritt, rührt, wie früher dargethan ist, daher, dass die anodische Sauerstoffentwicklung und die davon untrennbare Chloratbildung einen bei steigendem Hypochloritgehalt immer erheblicheren, aber auch zu Anfang niemals ganz verschwindenden Betrag der Stromarbeit in Anspruch nehmen.

---

1) Bull. de la Soc. Chim. (1900) 23, 196.

2) Techn. Elektrochemie 446.

Der Weg, diese Nebenwirkungen in den ersten, der Hypochloritbildung gewidmeten Abschnitten der Alkalichlorid-Elektrolyse sehr zu vermindern, ist in der Arbeit von Lorenz und Wehrlin [1]) schon angedeutet. Sie fanden, dass an schwarzplatinierter Anode Hypochlorit fast ohne gleichzeitige Sauerstoffentwicklung und Chloratbildung elektrolytisch gewonnen werden kann, und zwar in etwa derselben Konzentration wie an glatter Platinanode, jedoch gegenüber den an letzterer obwaltenden Verhältnissen bei einer um 0,6 Volt geringeren Klemmenspannung. Ueberzieht man auch die Kathode mit Platinschwarz, so ist eine weitere Spannungsverminderung um etwa 0,4 Volt zu erreichen. Eine Nutzanwendung dieser Beobachtungen konnten aber die genannten Forscher noch nicht machen, da ihnen bei der Ausführung ihrer Versuche die Wirkung eines Chromatzusatzes noch unbekannt war. Elektrolysiert man nun eine mit Kaliumchromat versetzte neutrale Alkalichloridlösung bei niederer Temperatur zwischen platinierten Elektroden, so sind damit in der That die für die Hypochloritbildung günstigsten Bedingungen gegeben. Die so erreichbaren Ergebnisse sind in der folgenden Uebersicht zusammengestellt, welche sich auf einen 280 g Chlornatrium und 2 g gelbes Kaliumchromat in 1 Liter enthaltenden Elektrolyten bezieht; nur bei dem zuletzt angeführten Versuche enthielt der Elektrolyt 100 g *NaCl* in 1 Liter.

Uebersicht 2.

Temperatur Grad	Anodische Stromdichte	Badspannung in Volt	Es wurden erhalten Gramm Hypochlorit-*O* in 1 Liter	Es wurden erhalten Gramm bleichendes Chlor in 1 Liter	Stromausbeute Proz.	1 g Hypochlorit-*O* erforderte Wattstunden
13	0,017	2,40	4,20	18,6	96	8,4
13	0,017	2,40	5,24	23,2	90	8,95
10	0,07	3,10	6,8	30,1	96	10,84
13	0,17	3,6	5,28	23,4	99	12,2
13	0,17	3,6	8,7	38,5	87	13,5
14	0,17	4,7	5,20	23,0	95	16,6

Es ist also, wenn man zunächst Hypochloritkonzentrationen von den früher erreichten Höchstwerten ins Auge fasst, für diese die Stromausbeute an platinierter Anode sehr viel besser als an glatter. Anderseits aber erlaubt die Platinierung mit recht befriedigender Stromausnutzung Hypochloritkonzentrationen im Elektrolyten herzustellen — 38,5 g bleichendes Chlor im Liter —, wie sie bis jetzt elektrolytisch überhaupt nicht zu erzielen waren.

Noch günstiger erscheint der Vorteil der Platinierung, wenn man die Energieausbeute ins Auge fasst. Da die Zersetzungsspannung einer starken Chlornatriumlösung nach unseren Versuchen und in guter Uebereinstimmung mit früheren Berechnungen und Messungen bei etwa 2,2 Volt liegt, und dieser Wert auch für die an platinierten Elektroden sich abspielenden Vorgänge von uns als maassgebend gefunden wurde, so ist das zur elektrolytischen Erzeugung von 1 g Hypochloritsauerstoff erforderliche Mindestquantum an elektrischer Energie = 7,2 Wattstunden. Man sieht, die bei der niedrigsten der oben benutzten Stromdichten gewonnene Energieausbeute kommt diesem Mindestwert sehr nahe, und die Erzeugung von Hypochlorit in der höchsten jetzt erreichten Konzentration erfordert etwa das 1,8 fache des theoretischen Energieminimums. Die bisher in der Technik bei der Erzeugung elektrolytischer Bleichlaugen erreichten Energieausbeuten berechnen sich nach den vorliegenden Angaben [1]) für eine nur etwa 2,9 g Hypochloritsauerstoff oder 13 g bleichendes Chlor im Liter enthaltende Bleichlauge bei Benutzung einer 18,35-, bezw. 10 prozentigen Kochsalzlösung zu 25,5, bezw. 40,9 Wattstunden für das erzeugte Gramm Hypochloritsauerstoff; d. h. man erzeugt eine Bleichlauge, deren Bleichwert sich nur auf etwa $\frac{1}{3}$ des erreichbaren beläuft, mit dem 3,4 bis 5,5 fachen Betrage des erforderlichen Energieminimums. Es besteht also ein sehr erheblicher Abstand zwischen den Ergebnissen des Laboratoriumsversuches und des zur Zeit gebräuchlichen technischen Betriebes.

Wir sind uns der Schwierigkeiten bewusst, welche entgegenstehen, wenn die Technik die hier zur Erhöhung der Strom- und Energieausbeuten angeführten Mittel auch billig genug beschaffen will, um den damit erzielbaren Vorteil auch zu einem ökonomischen zu machen. Der Versuch, dieser Hindernisse wenigstens teilweise Herr zu werden, dürfte aber um so mehr in Betracht kommen, als ein Bedürfnis nach einer die bisher elektrolytisch gewonnene Bleichlauge

1) Zeitschr. f. Elektroch. **6**, 437.

1) Zeitschr. f. Elektroch. **7**, 315 und 390.

an Bleichwert übertreffenden neutralen Hypochloritlösung vorzuliegen scheint.

Hinsichtlich des Kaliumchromates wird es meist darauf ankommen, dieses Salz aus dem Elektrolyten vor seiner Benutzung zu Bleichzwecken wieder zu entfernen. Dies geschieht sehr leicht mit Hilfe von Baryumchlorid. Trägt man Sorge, einen Ueberschuss des Fällungsmittels zu vermeiden, so erhält man nach erfolgter Klärung eine gut haltbare, farblose und neutrale Hypochloritlösung.

Die Platinierung der Elektroden wurde bei den vorstehenden Versuchen in dem von Lummer und Kurlbaum empfohlenen Bade, einer 1 g krystallisierte Platinchlorwasserstoffsäure (= 0,38 g Platin) und 0,008 g Bleiacetat in 30 ccm enthaltenden Lösung, vorgenommen, und zwar etwa 1 Minute lang mit einer Stromdichte von 0,033 Amp/qcm. Der erhaltene tiefschwarze Niederschlag hält sich an der Kathode bei jeder Stromdichte gut, an der Anode jedoch nur bei geringer Stromdichte. Ist diese grösser, so werden an der Anode durch die Elektrolyse nicht unerhebliche Mengen des Platinschwarz abgerissen, und die Badspannung steigt langsam an. Es wurde noch kein Mittel gefunden, diesem Uebelstande zu begegnen[1]); dass ein solches aber erst gefunden werden muss, wenn die Anwendung platinierter Elektroden technische Verwertung finden soll, liegt auf der Hand, ebenso wie es nach obigen Versuchen klar ist, dass die Lösung dieses Problems für die Wirtschaftlichkeit der Alkalichloridelektrolyse von grösster Bedeutung wäre.

Wie die in Uebersicht 2 mitgeteilten Versuche zeigen, treten auch an platinierten Elektroden um so eher Stromverluste ein, je mehr sich das Hypochlorit im Elektrolyten anreichert. Sie rühren ganz wie an glatten Platinanoden davon her, dass, von einer, je nach den Versuchsbedingungen wechselnden Hypochloritkonzentration an, auch dieses Salz bei den anodischen Entladungsvorgängen sich beteiligt und dadurch, unter gleichzeitiger Entwicklung von Sauerstoff an der Anode, in Chlorat übergeht. Die entgegenstehende Behauptung von Lorenz und Wehrlin, dass an platinierter Anode bei der Kochsalzelektrolyse weder Sauerstoff entwickelt, noch Chlorat gebildet wird, beruht auf einem Irrtum. Ganz im Gegenteil wird an platinierter Anode in der gleichen Weise und in derselben Ausbeute Chlorat gebildet wie an glatter Anode, trotzdem der Ersatz der letzteren durch die erstere eine Verminderueg der Badspannung um 0,6 Volt hervorruft. Darüber wird bald näher berichtet werden; hier erübrigt es nur, darauf hinzuweisen, dass der Einfluss der Konzentration des Elektrolyten, der Temperatur und der Stromdichte auf die Höhe der erreichbaren Hypochloritkonzentration an platinierter Anode ganz derselbe ist, welcher für glatte Platinanoden aus früheren Arbeiten bekannt ist. Jedenfalls setzt die eintretende Chloratbildung der Hypochloritkonzentration eine Grenze. Soweit die Verhältnisse bei gewöhnlicher oder nur wenig tiefer liegender Temperatur in Betracht kommen, liegt der von uns erhaltene Bleichwert von 38,5 g bleichendem Chlor im Liter dieser Grenze nahe. Durch starke Abkühlung des Elektrolyten wird aber auch dieser Wert sich noch überschreiten lassen.

II. Verminderung der anodischen Sauerstoffentwicklung bei der Chloratdarstellung.

Die früheren Versuche von E. Müller haben dargethan, dass, wenn mit steigendem Hypochloritgehalt bei der Elektrolyse neutraler Alkalichloridlösungen die anodische Sauerstoffentwicklung wächst, gleichzeitig auch die Chloratbildung ansteigt, bis schliesslich in jedem Augenblick ebensoviel Hypochlorit entsteht, wie in Chlorat umgewandelt wird, letzteres also zum einzigen vom Strom im Elektrolyten erzeugten Produkt wird. Bei Gegenwart von Chromat tritt dieser Punkt ein, wenn etwa $^1/_3$ der anodischen Stromarbeit zur Entwicklung gasförmigen Sauerstoffes verbraucht wird, und diese Verhältnisse bleiben mit geringfügigen Aenderungen dieselben, auch wenn Chloridkonzentration, Temperatur und Stromdichte in weiten Grenzen schwanken, oder wenn durch Platinierung der Anode die Badspannung eine starke Verminderung erfährt. Das, was allein bei Aenderung obiger Versuchsbedingungen in erheblichem Maasse wechselt, ist die Hypochloritkonzentration, bei welcher der zur anodischen Sauerstoffentwicklung verbrauchte Teil der Stromarbeit

1) Graue Platinierung oder mechanische Aufrauhung des Platins durch Sandstrahlgebläse erwies sich nicht als Ersatz von Platinschwarz.

konstant bleibt und der Rest der letzteren ausschiesslich zur Chloratbildung benutzt wird. Die Stromausbeute, mit welcher diese sich vollzieht, hat also unter sehr mannigfachen Bedingungen immer nahezu den gleichen Betrag, und beläuft sich, wenn nicht gerade die höchst verdünnten Chloridlösungen vorliegen, auf 64 bis 70 % der theoretischen.

Man könnte hiernach denken, dass die Sauerstoffentwicklung notwendig wäre für die elektrolytische Chloratherstellung. Die von uns vertretene Theorie dieser Erscheinung aber lehrt, dass dies nicht der Fall zu sein braucht.

Wir haben die Ansicht, dass die elektrolytische Chloratbildung zu einem erheblichen Teile auf dem gleichen Vorgange beruht, wie diejenige, welche auf rein chemischem Wege erfolgt, dass sie sich also abspielt im Sinne der Gleichung:

$$2\,HOCl + NaOCl = NaO_3Cl + 2\,HCl.$$

Die Geschwindigkeit dieser Umsetzung ist nach dem Massenwirkungsgesetz proportional dem Quadrate der Konzentration der unterchlorigen Säure und der ersten Potenz der Konzentration der Anionen des Hypochlorits; sie wird also vor allem bestimmt durch die Konzentration der unterchlorigen Säure. Dass dies in der That der Fall ist, wurde eingehend durch Versuche bestätigt[1]).

Auch bei der Elektrolyse von Alkalichloridlösungen entsteht infolge der anodischen Chlorentladung Hypochlorit, welches in der Nähe der Anode, soweit hier ein Chlorüberschuss vorhanden ist, in unterchlorige Säure übergeht. Ihre Konzentration bleibt dann aber noch viel zu gering, als dass Chloratbildung mit merklicher Geschwindigkeit erfolgen könnte. Infolge der Anreicherung des Hypochlorits im Elektrolyten beteiligt sich dieses — sei es direkt, sei es indirekt — an den anodischen Entladungserscheinungen, und dadurch erreicht an der Anode die unterchlorige Säure eine Konzentration, dass nunmehr im Sinne obiger Gleichung Chloratbildung eintreten kann. Letztere wird, wie sich inzwischen gezeigt hat, noch wesentlich unterstützt dadurch, dass unterchlorige Säure selbst durch den Einfluss der Elektrolyse an der Anode im Sinne der Gleichung

$$3\,HOCl = HO_3Cl + 2\,HCl$$

zerfällt und Chlorsäure bildet.

1) F. Foerster, Journ. f. prakt. Chemie **63**, 141.

Die für diese Vorgänge benötigte unterchlorige Säure wird bei der Elektrolyse neutraler Alkalichloridlösungen durch denjenigen Teil der Stromarbeit geliefert, welcher an der Anode Sauerstoff entwickelt und eben den hier in Rede stehenden Stromverlust bedeutet. Will man also Chlorat elektrolytisch erzeugen, ohne diesen Stromverlust, so ist es notwendig, die zur Umwandlung des Hypochlorits in Chlorat erforderliche unterchlorige Säure im Elektrolyten herzustellen, bevor die Hypochloritkonzentration so weit anwächst, dass der Strom die Lieferung der unterchlorigen Säure übernimmt.

Dies wird erreicht, wenn man in angesäuerter Chloridlösung elektrolysiert. Nach dieser Richtung hin liegt die besondere Eigentümlichkeit mehrerer bereits bekannter Verfahren. Die Elektrizitäts-Aktiengesellschaft vorm. Schuckert & Co.[1]) bewirkt die Ansäuerung durch Alkalibikarbonat und einen Kohlensäurestrom; ein Zusatz von Calciumchlorid[2]) wirkt im gleichen Sinne, da infolge der Entstehung eines die Reduktion vermindernden Diaphragmas von Kalkhydrat an der Kathode der anfangs neutrale Elektrolyt sauer werden muss. Das Schuckertsche Verfahren hat den Nachteil, dass dem Elektrolyten Salze zugefügt werden, welche ebenso leicht wie Hypochlorite an den anodischen Entladungsvorgängen teilnehmen, und bedeutet daher keine Beschränkung der schädlichen anodischen Sauerstoffentwicklung. Die zweite Arbeitsweise leidet darunter, dass die Abscheidung des Kalkhydrats an der Kathode von vielen unkontrollierbaren Einflüssen abhängt, dass also dabei die Erzeugung einer beliebig zu regelnden Konzentration von unterchloriger Säure unthunlich ist.

Diesen Schwierigkeiten kann man nun aber leicht begegnen, indem man irgend eine starke Säure, deren Anionen bei Gegenwart von Chlorionen keine anodische Sauerstoffentwicklung veranlassen, in solcher Menge der Alkalichloridlösung zusetzt, dass in dieser das für die rein chemische Chloratbildung günstigste Verhältnis von Hypochlorit und unterchloriger Säure hergestellt und aufrecht erhalten wird.

Freilich darf man die Säure, als welche wir immer Salzsäure benutzen, nicht vor Beginn

1) D. R.-P. 83536, 89844.

2) E. Müller, Zeitschr. f anorgan. Chemie **22**, 57—65.

der Stromzufuhr der Chloridlösung hinzufügen, da, wie längst bekannt, dann der allergrösste Teil derselben durch Entweichen von Chlor im ersten Stadium der Elektrolyse wieder aus der Lösung entfernt wird. Immerhin verbleibt auch dann stets eine ganz schwache Säuerung im Elektrolyten und erhöht die Stromausbeute an Chlorat unter Verminderung der anodischen Sauerstoffentwicklung.

Wir unterwerfen daher eine neutrale Alkalichloridlösung der Elektrolyse und fügen, noch ehe der unter den obwaltenden Versuchsbedingungen erhältliche Höchstwert in der Konzentration des Hypochlorits erreicht ist, eine dem entstandenen unterchlorigsauren Salze nur teilweise oder höchstens genau äquivalente Säuremenge hinzu. So gelingt es leicht, an glatter Platinanode Chlorat durch Elektrolyse mit einer nahe an 90% heranreichenden Stromausbeute herzustellen.

Das in der Lösung herrschende Verhältnis von $ROCl : HOCl$, welches sich durch Verflüchtigung kleiner Mengen von unterchloriger Säure oder von Chlor leicht ein wenig zu Gunsten des Hypochlorits verschiebt, ermittelt man am besten durch Eintragen einer gemessenen Menge des Elektrolyten in neutralisiertes Wasserstoffsuperoxyd und Titration der dabei entstandenen freien Salzsäure[1]). Ist Chromat zugegen, so stört das nicht im geringsten, wenn man Phenolphtaleïn als Indikator benutzt[2]). Die gesamte Menge des Hypochloritsauerstoffs bestimmt man wie immer mittels arseniger Säure nach dem Verfahren von Penot.

Die folgenden Versuche sollen unser Verfahren in seinen Einzelheiten schildern. Der Verlauf der Elektrolyse wurde in üblicher Weise durch Knallgas- und Kupfervoltameter, sowie durch titrimetrische Untersuchung kleiner Teile der Lösung verfolgt; zur Feststellung der durch Verflüchtigung von $HOCl$ oder von Cl_2 entstehenden Verluste an aktivem Sauerstoff wurden die aus der Zelle entweichenden Gase durch Jodkalium geleitet. Als Elektrolyt dienten 450 ccm einer 28 g $NaCl$ in 100 ccm enthaltenden Lösung; als Elektroden wurden stets drei einander parallel und senkrecht angeordnete Platinbleche benutzt, von denen das mittlere Anode war. Die Gesamtoberfläche der Anode betrug 30 qcm, die Stromstärke stets 3,5 Amp., so dass eine anodische Stromdichte von 0,117 Amp/qcm herrschte.

Bei Versuch 1 wurde kein Kaliumchromat zugesetzt, um die Wirkung der Ansäuerung ohne alle etwaigen Komplikationen kennen zu lernen. Zur Einschränkung der Reduktion benutzten wir eine hohe kathodische Stromdichte. Die dazu angewandten Kathoden wurden folgendermaassen hergestellt: Ein Platindraht wurde derart im Rechteck gebogen, dass dieser

Versuch 1.

Temperatur 80 bis 83°. Spannung 4,5 Volt.
Anode: glattes Platinblech, Kathoden: Gitterelektroden.

Zeit nach Beginn der Elektrolyse	Reduktion	Sauerstoffentwicklung	Stromausbeute	In 100 ccm sind Gramm Sauerstoff		Gramm O verloren durch Verflüchtigung von $HOCl$ oder Cl_2	100 ccm der Lösung enthalten Gramm $NaCl$
Std.	in Proz. der Stromarbeit			als $NaOCl$	als $HOCl$		
$3\frac{3}{4}$	22,4	11,7	65,9	0,096	0,000	—	—
$4\frac{1}{4}$	Es wurden 0,08 g HCl in 2 ccm zugefügt.						
6	13,6	8,2	78,2	0,036	0,020	—	—
$21\frac{3}{4}$	12,9	12,4	74,7	0,122	0,012	—	—
22	Es wurden 0,08 g HCl in 2 ccm zugefügt.						
27	4,7	8,3	87,0	0,031	0,025	—	—
$45\frac{1}{3}$	5,8	11,5	82,7	0,088		—	—
$45\frac{1}{2}$	Es wurden 0,04 g HCl in 1 ccm zugefügt.						
47	4,1	9,5	86,4	—	—	—	—
$47\frac{1}{3}$	Es wurden 0,04 g HCl in 1 ccm zugefügt.						
$50\frac{1}{3}$	3,5	9,2	87,3	—	—	—	—
53	3,8	9,4	86,8	0,048		—	—
69	4,3	8,9	86,9	0,074	0,014	—	—
$75\frac{1}{2}$	4,2	14,5	81,3	—	—	—	—
76	Es wurden 40 ccm Wasser nachgefüllt und 0,04 g HCl zugefügt.						
77	2,1	11,9	86,0	0,016	0,024	—	12,0
94	3,5	13,9	82,6	0,058	0,012	—	—
$94\frac{1}{4}$	Es wurden 0,04 g HCl in 1 ccm zugefügt.						
103	3,8	17,9	78,3	0,056		—	6,9
118	2,8	23,2	74,0	0,040	0,016	—	—
$126\frac{1}{2}$	3,7	25,6	70,7	0,064		—	2,16
$142\frac{1}{3}$	0,9	36,8	62,3	0,024		—	0,18
$143\frac{1}{3}$	1,4	36,6	62,0	0,024		0,107	0,12

Im Kupfervoltameter waren niedergeschlagen: 584,4 g Cu = 147 g O.

Im Elektrolyten befanden sich am Schluss der Elektrolyse 96,48 g Chloratsauerstoff, entsprechend 65,7% der theoretischen Stromausbeute.

Die Kathoden waren oberflächlich stark aufgelockert.

1) F. Foerster und F. Jorre, Zeitschr. f. anorg. Chemie **23**, 181.

2) Die von von Huber empfohlene voraufgehende Fällung des Chromats durch Chlorbaryum ist dann ganz überflüssig.

den von der Anode bedeckten Flächenraum gerade einschloss; in dieses Rechteck wurden nach Art eines Fensterkreuzes noch einige Querdrähte und ein Längsdraht festgeschweisst und das Ganze dann mit der Stromzuführung in ein Glasrohr eingeschmolzen. Wir wollen derartig eingerichtete Elektroden als „Gitterelektroden" bezeichnen; sie erlauben z. B., bei hoher kathodischer Stromdichte auf einer ihnen parallel angeordneten ebenen Anode eine einigermaassen gleichförmige Stromverteilung zu erhalten.

Der Versuch zeigt, wie ein Säurezusatz stets den vorhandenen Hypochloritsauerstoff und gleichzeitig die anodische Sauerstoffentwicklung herabsetzt, welche beide aber im Verlauf der Elektrolyse immer wieder heraufgehen, da sich unterchlorige Säure, bezw. Chlor in allerdings sehr kleiner Menge verflüchtigt. Solange der Chlornatriumgehalt noch über 12 g in 100 ccm liegt, hält sich die anodische Sauerstoffentwicklung auf 9 bis 10 % der Stromarbeit, um bei weiterer Abnahme der Chloridkonzentration langsam anzusteigen. In den letzten Abschnitten der Elektrolyse bestand ein erheblicher Teil der Stromarbeit in der Bildung von Perchlorat, von dem reichliche Mengen im Elektrolyten nachweisbar waren; deshalb ist die Gesamtausbeute an Chlorat wesentlich niedriger als nach den gasanalytischen Bestimmungen zu erwarten gewesen wäre. Die Verminderung, welche im Verlauf der Elektrolyse der durch die kathodische Reduktion bedingte Stromverlust erfährt, beruhte nicht allein auf dem Herabgehen des Hypochloritgehaltes der Lösung, sondern auch auf der Bildung eines aus den Verunreinigungen des Kochsalzes herrührenden, wesentlich aus Magnesia bestehenden Diaphragmas.

Bei den nun folgenden Versuchen erhielt der Elektrolyt einen Zusatz von 0,2 g Kaliumchromat auf 100 ccm und wurde vor Beginn der Elektrolyse durch Salzsäure 0,025 fach normal sauer gemacht. Bei Versuch 2 bis 4 waren die Kathoden glatte Platinbleche von gleicher Grösse wie die Anode, bei Versuch 5 wurden Gitterkathoden benutzt.

Diese Versuche zeigen, dass die durch systematischen Säurezusatz bewirkte Verbesserung der Stromausbeute bei der elektrolytischen Chloratdarstellung bei sehr wechselnden Chloridkonzentrationen — bei Versuch 3 betrug am Schluss der Chloridgehalt 38 % des Anfangswertes — und bei weit auseinander liegenden Temperaturen etwa in gleichem Maasse erfolgt. Da die Umwandlungsgeschwindigkeit des Hypochloritsauerstoffs in Chloratsauerstoff durch Temperatursteigerung in der bekannten Weise erhöht wird, so bewirkt ein bestimmter anfänglicher Säuregehalt des Elektrolyten eine um so geringere Veränderung gegenüber den Verhältnissen in neutraler Lösung,

Versuch 2.

Temperatur 15°. Spannung 4,7 bis 5,15 Volt.
Alle Elektroden blanke Platinbleche.

Zeit nach Beginn der Elektrolyse	Reduktion	Sauerstoffentwicklung	Stromausbeute	In 100 ccm sind Gramm Sauerstoff		Gramm Sauerstoff durch Verflüchtigung verloren
Stunden	in Proz. der Stromarbeit			als $NaOCl$	als $HOCl$	
1/2	—	—	—	0,092	0,016	0,0505
1	0,0	3,5	96,5	0,204	0,016	—
1 1/2	—	—	—	0,300	0,016	—
2	0,0	7,3	92,7	0,404	0,016	—
3	0,0	11,9	88,1	0,552	0,016	—
4	0,0	26,7	73,3	0,662	0,016	—
24	4,2	22,6	73,2	0,600	0,016	0,0019
24 50′	Es wurden 0,4 g HCl in 10 ccm zugefügt.					
26	6,3	18,1	75,6	0,556	0,08	—
26 5′	Es wurden 0,4 g HCl in 10 ccm zugefügt.					
27	6,0	13,2	80,8	0,394	0,132	—
27 5′	Es wurden 0,4 g HCl in 10 ccm zugefügt.					
30	2,9	7,2	89,9	0,158	0,178	—
30 7′	Es wurden 0,4 g HCl in 10 ccm zugefügt.					
31 20′	3,7	5,7	90,6	0,068	0,204	0,0112

Versuch 3.

Temperatur 50 bis 51°. Spannung 4,0 bis 4,6 Volt.
Alle Elektroden glatte Platinbleche.

Zeit nach Beginn der Elektrolyse	Reduktion	Sauerstoffentwicklung	Stromausbeute	In 100 ccm sind Gramm Sauerstoff		Gramm Sauerstoff durch Verflüchtigung verloren
	in Proz. der Stromarbeit			als $NaOCl$	als $HOCl$	
10 Min.	—	—	—	—	—	0,0426
20 „	—	—	—	—	—	0,0040
30 „	0,0	3,4	96,6	0,072	0,024	Spur
1 Std.	2,8	5,2	92,0	0,144	0,024	—
2 „	6,0	8,3	85,7	0,228	0,024	—
3 „	5,9	9,1	85,0	0,260	0,024	—
6 „	7,2	10,4	82,4	—	—	—
23 3/4 Std.	6,9	9,4	83,7	0,260 (both columns together)		0,0055
24 Std.	Es wurden 0,4 g HCl in 10 ccm zugefügt.					
25 1/2 Std.	4,3	7,7	91,0	0,00	0,104	—
26 Std.	4,0	5,0	91,0	—	—	0,011
48 „	2,5	5,3	92,2	0,08	0,04	0,040
50 „	Es wurden 0,16 g HCl in 12 ccm zugefügt.					
71 „	3,7	6,3	90,0	0,096	0,036	0,033

Im Kupfervoltameter waren abgeschieden: 288 g Kupfer = 72,45 g O.

Im Elektrolyten befanden sich 64,44 g aktiver O = 88,94 % Stromausbeute.

Der Verlust durch Verflüchtigung betrug 0,19 % der Stromausbeute.

je niedriger die Temperatur ist, und es bedarf auch in der Kälte einer sehr viel grösseren Säuremenge als in der Hitze, um die günstigste Wirkung zu erzielen. Diese tritt ein, wenn das Molekularverhältnis $ROCl : HOCl$ im Elektrolyten zwischen 2 : 1 und 1 : 2 liegt, entsprechend der Thatsache, dass unter solchen Verhältnissen die Chloratbildung nach den schon angeführten Untersuchungen ihre grösste Geschwindigkeit besitzt. Ein allzugrosser Ueberschuss an unterchloriger Säure ist eher schädlich als nützlich, weil dann der durch Verflüchtigung bewirkte Stromverlust ansteigt.

Beachtenswert ist, dass der Säurezusatz die Wirksamkeit des durch den Chromatzusatz auf der Kathode erzeugten Diaphragmas nicht unerheblich beeinträchtigen kann, dass aber eine so hohe Stromdichte, wie sie an unseren Gitterkathoden herrscht, diesen Uebelstand auf Kosten eines Mehrverbrauchs an Spannung zu beseitigen erlaubt.

Versuch 4.

Temperatur 81 bis 82°. Spannung 3,75 bis 3,98 Volt.
Alle Elektroden glatte Platinbleche.

Zeit nach Beginn der Elektrolyse	Reduktion (in Proz. der Stromarbeit)	Sauerstoffentwicklung (in Proz. der Stromarbeit)	Stromausbeute (in Proz. der Stromarbeit)	In 100 ccm sind Gramm Sauerstoff als $NaOCl$	In 100 ccm sind Gramm Sauerstoff als $HOCl$	Gramm Sauerstoff durch Verflüchtigung verloren
10 Min.	—	—	—	—	—	0,042
20 „	—	—	—	—	—	0,002
30 „	7,2	6,1	86,7	0,038	0,025	Spur
1 Std.	8,6	5,9	85,5	0,038	0,025	—
1 Std. 5'	0,08 g HCl wurden in 1 ccm zugesetzt.					
1 „ 25'	7,5	6,5	86,0	0,034	0,030	—
3 „ 25'	6,9	6,4	86,7	—	—	—
3½ Std.	0,08 g HCl wurden in 1 ccm zugesetzt.					
4 „	6,2	5,5	88,3	0,012	0,034	—
4½ „	7,0	6,2	86,8	0,006	0,034	0,023
22 „	0,0	7,3	92,7	0,054	0,024	0,0245

Im Kupfervoltameter waren abgeschieden: 88,6 g Kupfer = 22,29 g Sauerstoff.

Im Elektrolyten befanden sich 19,44 g aktiver Sauerstoff = 87,2 % Stromausbeute.

Der Verlust durch Verflüchtigung betrug 0,4 % der Stromarbeit.

Versuch 5.

Temperatur 78 bis 82°. Spannung 4,15 bis 4,3 Volt.
Anode: glattes Platinblech, Kathoden: Gitterelektroden.

Zeit nach Beginn der Elektrolyse	Reduktion (in Proz. der Stromarbeit)	Sauerstoffentwicklung (in Proz. der Stromarbeit)	Stromausbeute (in Proz. der Stromarbeit)	In 100 ccm sind Gramm Sauerstoff als $NaOCl$	In 100 ccm sind Gramm Sauerstoff als $HOCl$
—	0,08 g HCl in 2 ccm wurden dem anfangs neutralen Elektrolyten zugesetzt.				
2 Std. 15'	1,0	16,2	82,8	0,08	
2 „ 30'	0,04 g HCl in 1 ccm wurden zugesetzt.				
2 „ 50'	0,3	13,3	86,4	0,016	0,024
3 „	0,04 g HCl in 1 ccm wurden zugesetzt.				
3 „ 15'	0,0	10,1	89,9	—	—
7 „ 30'	0,0	11,6	88,4	0,040	0,016
8 „ 45'	0,04 g HCl in 1 ccm wurden zugesetzt.				
25 „	0,0	13,9	86,1	0,067	0,019
25 „ 15'	0,08 g HCl in 1 ccm wurden zugesetzt.				
48 „	2,5	15,3	82,2	—	—

Im Kupfervoltameter waren abgeschieden: 198,30 g Kupfer = 49,87 g Sauerstoff.

Im Elektrolyten befanden sich 44,02 g aktiver Sauerstoff = 88,3 % Stromausbeute.

Der Verlust durch Verflüchtigung entsprach 0,08 g Sauerstoff = 0,16 % der Stromarbeit.

Die Kathoden waren völlig blank und ohne Spuren von Auflockerung geblieben.

Bei den Versuchen 2 bis 5 war die dem Elektrolyten nachträglich zugefügte Säuremenge fast stets erheblich grösser, als diejenige (0,17 g HCl), welche notwendig gewesen wäre, die der Lösung zugesetzten 0,9 g Kaliumchromat in Bichromat überzuführen. Trotzdem wurde während der Elektrolyse die zur Bichromatbildung erforderliche Wasserstoffionen-Konzentration nicht erreicht, sondern blieb so gering, wie es ja das Nebeneinanderbestehen einer so schwachen Säure, wie der unterchlorigen Säure, mit ihrem Natriumsalz nur erwarten lässt. Während die durch Kaliumchromat der Chloridlösung erteilte Gelbfärbung vor Beginn der Elektrolyse schon durch einen sehr kleinen Säurezusatz in das Gelbrot des Bichromats umschlägt, wird bald nach Stromschluss der Elektrolyt wieder rein gelb und bleibt es auch bei fortgesetztem Säurezusatz, solange er noch Hypochlorit enthält. Nach Unterbrechung der Elektrolyse wird dieses von der unterchlorigen Säure vollends zu Chlorat oxydiert, und wenn nunmehr die Einwirkung jener Säure auf das Chlorid beginnt, entsteht bekanntlich freies Chlor, und die Wasserstoffionen-Konzentration der Lösung nähert sich allmählich der im Chlorwasser herrschenden. Jetzt nimmt die Lösung wieder die rotgelbe Farbe des Bichromats an.

Bei den obigen Versuchen war die anodische Sauerstoffentwickelung zwar erheblich vermindert gegenüber der bei der Elektrolyse neutraler Chloridlösungen beobachteten, sie war aber noch nicht ganz beseitigt. Der Grund dafür ist der gleiche, welcher an glatter Platinanode das Zustandekommen der höchstmöglichen Hypochloritkonzentration verhindert, näm-

lich der Umstand, dass eine glatte Platinanode von Anfang der Chloridelektrolyse an zur Sauerstoffentwickelung Veranlassung giebt. Schon oben wurde gezeigt, wie diesem Uebelstande durch Platinierung der Anode abgeholfen werden kann. Wir benutzten deshalb bei der Chloratdarstellung eine schwarz platinierte Anode, fügten dem Elektrolyten Kaliumchromat zu, säuerten ihn in richtigem Maasse an und gelangten so zu Stromausbeuten an Chlorat, welche dem theoretischen Werte sehr nahe liegen.

Dies wird durch den Versuch 6 erläutert, welcher in ähnlicher Weise wie Versuch 2 bis 4 ausgeführt wurde, nur mit dem Unterschiede, dass von einem neutralen Elektrolyten ausgegangen wurde und sämtliche Elektroden eine Platinierung nach der oben gegebenen Vorschrift erhielten.

Die Stromstärke war bei diesem Versuche etwas wechselnd und schwankte zwischen 3,0 und 3,5 Amp., die angegebenen Badspannungen beziehen sich auf 3,5 Amp., d. h. eine Stromdichte von 0,117 Amp/qcm.

Versuch 6.

Temperatur 13°.

Elektroden: schwarz platinierte Platinbleche.

Zeit nach Beginn der Elektrolyse	Badspannung in Volt	Reduktion (in Proz. der Stromarbeit)	Sauerstoffentwicklung (in Proz. der Stromarbeit)	Stromausbeute (in Proz. der Stromarbeit)	In 100 ccm sind Gramm Sauerstoff als $NaOCl$	In 100 ccm sind Gramm Sauerstoff als $HOCl$	Gramm Sauerstoff durch Verflüchtigung verloren	Gramm $NaCl$ in 100 ccm
30 Min.	—	0,3	0,7	99,0	—	—	—	—
50 „	Es wurden 0,08 g HCl in 2 ccm zugefügt.							
1 Std. 5′	—	—	—	—	0,252	0,028	—	—
1 „ 15′	Es wurden 0,08 g HCl in 2 ccm zugefügt.							
1 „ 25′	—	0,9	1,1	98,0	0,302	0,038	—	—
1 „ 35′	Es wurden 0,08 g HCl in 2 ccm zugefügt.							
1 „ 55′	3,62	0,0	1,1	98,9	0,380	0,052	—	—
2 „ 10′	Es wurden 0,4 g HCl in 1 ccm zugefügt.							
2 „ 15′	—	—	—	—	0,465		—	—
2 „ 20′	Es wurden 0,8 g HCl in 2 ccm zugefügt.							
2 „ 25′	—	0,7	2,6	96,7	0,464		—	—
7 „ 15′	—	0,4	1,6	98,0	0,296		—	—
22 „ 15′	3,70	1,5	1,5	97,0	0,162	0,174	—	—
70 „ 30′	4,0	2,2	4,1	93,7	0,156	0,144	0,059	10,14
94 „	4,3	2,2	11,8	86,0	0,108	0,132	0,0125	5,64

Im Kupfervoltameter waren abgeschieden: 350,5 g Kupfer = 88,17 g Sauerstoff.

Im Elektrolyten befanden sich 83,28 g aktiver Sauerstoff = **94,45** % Stromausbeute.

Der Verlust durch Verflüchtigung betrug 0,08 % der Stromarbeit.

Der Versuch zeigt, dass wir nunmehr der theoretischen Stromausbeute an Chlorat so nahe gekommen sind, als man es füglich verlangen kann, und diese Stromausbeute kann nahezu unverändert beibehalten werden, bis von einer fast gesättigten Chlornatriumlösung etwa $^2/_3$ ihres Chloridgehaltes in Chlorat verwandelt sind. Dehnt man die Elektrolyse über $^4/_5$ des anfänglichen Chlorids aus, so ist die Stromausbeute, wie man sieht, immer noch eine sehr gute.

Die Badspannung steigt bei Versuch 6 nicht unerheblich an, einerseits wohl, weil der abnehmende Chloridgehalt der Lauge ein Ansteigen des Anodenpotentials bedingt, vor allem aber, weil infolge des schon oben erwähnten Abfallens von Platinschwarz von der Anode die Wirksamkeit der anodischen Platinierung herabgeht[1]). Nimmt man den am ersten Tage vorhandenen durchschnittlichen Spannungsverbrauch zu 3,66 Volt an, so ergiebt sich, da gleichzeitig eine Stromausbeute zu 98 % beobachtet wurde, dass zur Erzeugung von 1 g Chloratsauerstoff **12,5** Wattstunden gebraucht wurden. Dieser Wert kommt dem auch hier gültigen theoretischen Betrage von 7,4 Wattstunden genügend nahe, zumal wenn man bedenkt, dass obiges Ergebnis mit einer Stromdichte von 1170 Amp/qm erhalten wurde und nichts hindert, durch Herabsetzung der Stromdichte die Energie-Ausbeute an Chlorat dem theoretischen Werte beliebig zu nähern.

Nachdem diese Thatsache festgestellt und der Weg dahin theoretisch geklärt ist, muss es der Technik überlassen bleiben, zu entscheiden, ob die Kosten der hier erörterten Verbesserungsmittel der elektrolytischen Chloratdarstellung zu der damit erreichten Ersparnis

1) Stellt man an platinierter Anode statt Natriumchlorat Kaliumchlorat dar, so kann das Auskrystallisieren dieses Salzes auf der Platinierung einen erheblichen Uebergangswiderstand veranlassen.

Auch an glatter Anode kann sich unter Umständen Kaliumchlorat so niederschlagen, dass es ein Diaphragma bildet, welches dann Spannungsverlust und eine erhebliche Steigerung der anodischen Sauerstoffentwicklung veranlasst.

an elektrischer Energie in das richtige Verhältnis gebracht werden können.

In dieser Hinsicht war es uns sehr interessant, als uns vor wenigen Tagen im neuesten Heft der Industrie Électrochimique ein französisches Patent Nr. 309351 von P. Corbin zu Gesicht kam, welches unsere Erfahrungen betreffs der Bedeutung kleiner Salzsäurezusätze für die elektrolytische Chloratgewinnung bestätigt, freilich ohne dass, soweit die kurze Angabe der Patentansprüche zu erkennen gestattet, ein klarer Einblick in das Wesen der Vorgänge gewonnen wäre. Es werden darin jedoch, ausser der durch den Säurezusatz bewirkten Erhöhung der Stromausbeute, auch andere wichtige technische Vorteile dieses Verfahrens erörtert, z. B. die von selbst eintretende, fast völlige Beseitigung des die Verdampfapparate angreifenden Hypochloritsauerstoff-Gehalts beim Stehen der elektrolysierten Lauge.

Unsere Mitteilung lässt erkennen, dass ebenso wie nach den Untersuchungen E. Müllers die elektrolytische Darstellung brom- und jodsaurer Salze leicht zu idealen Prozessen gemacht werden können, dies nunmehr auch für die elektrolytische Chloratdarstellung der Fall ist, während der elektrolytischen Gewinnung von Hypochloriten zwar nicht der Stromausbeute nach, wohl aber hinsichtlich der erreichbaren Konzentration Grenzen gesetzt sind, welche in der Natur der Sache liegen.

Dresden, 15. Dezember 1901.

(Eingegangen: 17. Dezember.)

REPERTORIUM.

LITTERATURÜBERSICHT.

Vorbemerkung: Die angestrebte Einführung zusammenhängender Berichte in unser Repertorium bringt es mit sich, dass häufig Arbeiten, deren baldige Kenntnis von speziellem Interesse für manche Leser sein könnte, erst nach Verlauf längerer Zeit zur Besprechung kommen. Trotzdem bringen die zusammenfassenden Berichte meist so viel andere Vorteile, dass ihre Weiterführung erwünscht scheint. Dem Mangel später Information sollen dagegen die hiermit beginnenden und in regelmässigen Zwischenräumen fortzusetzenden Litteraturübersichten abhelfen, welche alle einschlägigen Neuerscheinungen möglichst schleunig bekannt geben werden.

(B. f.) = Besprechung folgt.

Wissenschaftliche Elektrochemie.

Engler und Wöhler	Zeitschr. f. anorg. Chemie **29**, 1—22 (1901).	Pseudokatalytische Sauerstoffübertragung (B. f.).
Gutbier	Zeitschr. f. anorg. Chemie **29**, 22—35 (1901).	Zur Kenntnis der Tellursäure (B. f.).
Kapp	Ann. d. Phys. (4) **6**, 754 bis 773 (1901).	Vollständige Gefrierpunktskurven binärer Metalllegierungen. Es wurden die Zusammensetzungen des eutektischen Gemisches einiger Legierungen bestimmt. Die Kurven „Gefrierpunkt-Prozentgehalt" besitzen ein Minimum, das der eutektischen Legierung entspricht. Verf. fand für *SnBi* 56 % *Bi* Schmelzpunkt 136, für *PbBi* 57 % *Bi* Schmelzpunkt 123, für *CdBi* 60 % *Bi* Schmelzpunkt 148, für *CdSn* 70 % *Sn* Schmelzpunkt 177, *PbSn* 66 % *Sn* 185°, *PbCd* 26 % *Sn* 248°. H. D.
G. Reichhardt	Ann. d. Phys. (4) **6**, 832 bis 855 (1901).	Elektrische Eigenschaften der Legierungen von Kupfer und Kobalt. Bestimmung der Leitfähigkeit und des thermoelektrischen Verhaltens von Kupfer-Kobaltlegierungen (B. f.).
Ladenburg	Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **34**, 3849—3851.	Ueber Ozonbildung (B. f.).
Kühling	ib. **34**, 3941—3946.	Ueber die Einwirkung von Kohlensäure und Alkalisalzen auf Metalloxyde und die relative Stärke der Salz- und Salpetersäure. Die Arbeit ist ein bedauerlicher Beweis für die Richtigkeit der Behauptung (siehe diese Zeitschr. **7**, 456 [Heft 32] 1901), dass ein Verständnis der anorganischen Chemie ohne gründliche Kenntnis der Ionentheorie und des Massenwirkungsgesetzes heutzutage

nicht mehr möglich ist. Der Verf. schliesst nämlich aus der von ihm beobachteten — nach Ionentheorie und Massenwirkungsgesetz selbstverständlichen — Thatsache des Inlösunggehens von HgO und PbO in CO_2-gesättigter konzentrierter $NaCl$-Lösung und der Nichtlösung in ebensolcher $NaNO_3$-Lösung, dass Salzsäure im Gegensatz zu den Leitfähigkeitsergebnissen erheblich schwächer als Salpetersäure sein müsse. Diese Erscheinung ergiebt sich aus der bekannten Thatsache, dass die Haloïde der beiden Metalle schwach dissociiert sind und mit Halogenionen Komplexe bilden, wodurch die aktive Masse ihrer Ionen stark vermindert wird; bei den Nitraten ist dies nicht oder kaum der Fall, daher der Unterschied, welcher mit der Stärke der Säuren nichts zu thun hat. Dem Verf. sei zu seiner Belehrung über diese Verhältnisse die Lektüre von Ostwald, Grundlinien der anorganischen Chemie (S. 656 und 672ff.), oder des Anfängerpraktikums von Abegg und Herz (S. 72 bis 73), sowie die Arbeit von v. Ende, Zeitschr. f. anorg. Chemie **26**, 129, diese Zeitschr. **7**, Nr. 36, 494 empfohlen. R. A.

Centnerszwer	Zeitschr. f. physik. Chemie **39**, 217—225 (1901).	Lösende und dissociierende Eigenschaften des flüssigen Cyanwasserstoffs (B. f.).
Petersen	ib. **39**, 249—252 (1901).	Anzahl der Ionen in Metall-Ammoniakverbindungen (B. f.).
Hinrichsen	ib. **39**, 311—322 (1901).	Verbindungsgewicht des Calcium. Verf. fand 40,142.
von Hemptinne	ib. **39**, 345—352 (1901).	Leitfähigkeit der Flamme und der Gase (B. f.).
Coehn u. Neumann	ib. **39**, 353—354 (1901).	Entladungspotential des Wasserstoffes an einer Quecksilberkathode (B. f.).
Sackur	ib. **39**, 364—368 (1901).	Einfluss gleichioniger Zusätze auf die E. M. K. von Flüssigkeitsketten (B. f.).
Roeber	Electr. World u. Engin. **38**, 931 (1901).	Theorie des Edison-Eisen-Nickel-Akkumulators.
W. Kaufmann	Electr. Review. **39**, 667 bis 669 (1901).	Uebersetzung des Vortrags von Kaufmann, Die Entwicklung des Elektronenbegriffes. Diese Zeitschr. **7**, S. 978.
Straneo	Chimica industriale **3**, 344 bis 346 (1901).	Ueber die Ausbildung der Elektrochemiker. Fortsetzung der italienischen Kontroverse über dieses Thema (siehe diese Zeitschr. **7**, 1021, Nr. 73).
Guntz	Comptes rendus **133**, 872 bis 874 (1901).	Darstellung des Baryum (B. f.).
Richard	ib. **133**, 878—880.	Elektrolytische Darstellung von Halogenverbindungen des Acetons (B. f.).
Ungenannter	Rev. Gén. de Chim. pure et appl. **4**, 605—637.	Das Jubiläum von Berthelot. Leben und Wirken des Jubilars. Mit zahlreichen Photographieen.
Boudouard	Comptes rendus **133**, 1003 bis 1005 (1901).	Ueber die Aluminium-Magnesiumlegierungen. Es gelang Verf., drei Verbindungen, $AlMg_2$, $AlMg$ und Al_4Mg nachzuweisen und zu isolieren. Ihre Eigenschaften wurden studiert.
Gautier	ib. **133**, 1005—1008 (1901).	Legierungen von Strontium mit Zink und Cadmium. Dieselben wurden durch Reduktion einer Mischung eines Zink- oder Cadmiumsalzes mit einem Strontiumsalz mittels metallischen Natriums dargestellt. H. D.
Lebeau	ib. **133**, 1008—1010 (1901).	Der Zustand des Siliciums in den Schmelzen und die Ferrosiliciumlegierungen von schwachem Gehalt (B. f.).
Bargard	ib. **133**, 927—929 (1901).	Disruptive Entladungen im Elektrolyten (B. f.).
Guillet	ib. **133**, 935—937 (1901).	Zinn-Aluminiumlegierungen. Verf. wies nach und isolierte Al_4Sn und $AlSn$.
Wentzky	Zeitschr. f. angew. Chemie **1901**, 1253—1256.	Die Erfindungen C. Hoepfners. Verf. behandelt weniger den Inhalt als die Entstehung der Erfindungen des zu früh

verstorbenen Erfindergenies. Leider zerstört der Verf. durch seinen Schluss einen Teil der bei der Lektüre entstandenen Sympathieen für Hoepfner, indem er von Hoepfner vielleicht in einer schwachen Stunde gesprochene Worte mitteilt, die auf einen allzu grossen Eigendünkel desselben schliessen lassen. H. D.

Hormell	Journ. of Science **162**, 433 bis 447 (1901).	Dielektrizitätskonstante von Paraffinen (B. f.).
S. Gómez Núñez	La Energia electrica **4**, 264—266 (1901).	Análysis l'electrolitico de los latones. Bestimmung der Verunreinigungen, sowie des *Cu* und *Zn* im Messing (B. f.).
Ungenannter	ib. **4**, 372—373 (1901).	Camino de hierro eléctrico de Milan à Arona, Laveno y Porto Ceresio. Referat über das Stassono-Verfahren am genannten Ort.
Peters	Centralbl. f. Akk. u. Elem. **2**, 321—322 (1901).	Die elektrolytische Bildung von Bleisuperoxyd aus metallischem Blei (B. f.).

Angewandte Elektrochemie.

C. Hering	Berg- und Hüttenm. Zeitg. **60**, 614 (1901).	Reduktion von Arsenerzen im elektrischen Ofen. Referat von von Kügelgen über das in dieser Zeitschrift **7**, 775 besprochene Verfahren.
Peters	ib. **60**, 587—592 und 599 bis 604 (1901).	Grundlagen und jetziger Stand der elektrolytischen Zinkgewinnung. Eingehendes Referat.
J. B. C. Kershaw	The Electrician **48**, 304 (1901).	Elektrolytische Darstellung von Chloraten. Beschreibung der von der National Electrolytic Co. in Niagara Falls seit 1898 benutzten Zellen nach Franchot und Gibbs.
Ungenannter	Electr. World **38**, 895 (1901).	Elektrischer Ofen mit magnetischem Felde. Patent von M. Rutherburg.
Campagne	Revue générale de Chim. pure et appl. **4**, 638—645.	Studien über die reduzierende Kraft des Calciumcarbides von F. von Kügelgen. Mit Zusätzen des Referenten.
Reyval	Éclair. électr. **29**, 400—403 (1901).	Ueber den Max-Akkumulator (B. f.).
Engelhardt	Ind. Électro-Chim. **5**, 61 bis 65 (1901).	Bleichapparate.
Oettel	ib. **5**, 65—67 (1901).	Bleichapparate.
Borns	Chem. Ind. **24**, 657—669 (1901).	Die Elektrochemie im Jahre 1900. Schluss eines längeren Referates über genanntes Thema, das eine ziemlich vollständige Litteraturübersicht, aber auch nur eine solche, bringt.
Purington u. Landfield	Engin. Mag. an Industr. Rev. **22**, 398—407 (1901).	Goldgewinnung in Ostrussland. Situationspläne der russischen Goldfelder und allgemeines.
Liagre	Ecl. élect. **29**, 149 (1901).	Einfluss der Temperatur auf die Kapazität des Bleiakkumulators.
Montpellier	Electricien. **22**, 369—372 (1901).	Accumulateur de Dion-Bouton et Cie. Beschreibung desselben.
Ungenannter	ib. **22**, 385—389 (1901).	Accumulateur Max. Beschreibung desselben.
Chassy	ib. **22**, 395—396 (1901).	Ueber Ozonbildung (B. f.).
Delahaye	ib. **22**, 396—397 (1901).	Ueber die Reduktion von Aluminium durch Kohle nach Tucker und Moody (B. f.).

Eingelaufene Bücher und Monographieen (B. f.).

W. Ostwald	Verlag von Veit & Co., Leipzig.	Vorlesungen über Naturphilosophie, gehalten im Sommer 1901 an der Universität Leipzig.
F. Uppenborn	Verlag von R. Oldenbourg, München-Berlin.	Kalender für Elektrotechniker.
H. B. de Saussure	Engelmann, Leipz., Ostwalds Klassiker, Nr. 119.	Versuche über Hygrometrie. II. Teil.
A. Turpain	Naud, Paris.	Les applications pratiques des ondes électriques; Telegraphie sans Fil.

A. Wagenmann	Schwabach, Stuttgart.	Künstliches Gold. Entdeckung eines auf Grund neuerer wissenschaftlicher Anschauungen beruhenden Verfahrens zur Umwandlung der Stoffe!
H. Armagnat	Naud, Paris.	Instruments et méthodes des Mesures électriques industrielles. II. Auflage.
E. Schmatolla	Jaenecke, Hannover.	Gaserzeuger und Gasfeuerung.
Hirsch Wilking	Coblentz, Berlin.	Elektro-Ingenieurkalender 1902.

PATENTNACHRICHTEN

für die elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Anmeldungen.

(Text und Abbildungen dieser Anmeldungen können im Patentamte eingesehen werden. Bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Datum der Auslage ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig. Auszüge aus diesen Anmeldungen können von den Abonnenten dieser Zeitschrift durch Vermittlung der Verlagsbuchhandlung bezogen werden.)

(Nachtrag für September und Oktober 1901.)

Ausgelegt am 9. September 1901:

Spence, Spence, Shearer und Croig, Manchester, Verfahren zur Herstellung von Alkalibichromat. S. 13837 vom 30. 6. 00. Kl. 12m.

Siemens & Halske, A.-G., Berlin, Elektrolyt für Aluminiumkondensatoren oder Gleichrichter. S. 14903 vom 26. 4. 01. Kl. 21g.

Am 12. September 1901:

Polte, Rheinbrohl, Verfahren und Vorrichtung zum Beizen und Trocknen zu verzinkender, langgestreckter Gegenstände. P. 11737 vom 16. 7. 00. Kl. 48b.

Am 19. September 1901:

Schwerin, Wildenhoff, Vorrichtung zur Ausführung des durch die Patentanmeldung M. 18016 geschützten Verfahrens zur elektro-osmotischen Entwässerung von mineralischen, pflanzlichen und tierischen Stoffen. Sch. 16038 vom 29. 5. 00. Kl. 12b.

Eckert, St. Johann-Saarbrücken, Verfahren zur Herstellung von Chromeisen in einem mit Kohlefutter ausgekleideten Martinofen. E. 6966 vom 25. 1. 00. Kl. 18b.

Landenheimer, Darmstadt, Verfahren zur Herstellung metallfreien Papieres. L. 15242 vom 2. 3. 01. Kl. 55c.

Am 23. September 1901:

Majert, Berlin, Verfahren zur Darstellung platinierter Kontaktsubstanzen. M. 19483 vom 28. 3. 01. Kl. 12g.

Société anonyme de Commentry, Fourchambault et Decazeville, Paris, Verfahren, Draht und dergl. aus Nickel-Eisenlegierungen für das Einschmelzen in Glas geeignet zu machen. S. 13625 vom 2. 5. 00. Kl. 32b.

Haenle, München, Verfahren zur Herstellung von Metallstoff-Papier, Karton oder Pappe. H. 24602 vom 15. 9. 00. Kl. 55f.

Schröder und Prillwitz, Berlin, Verfahren zur Herstellung von Silberpapier. Sch. 16912 vom 18. 2. 01. K. 55f.

Am 26. September 1901:

Edison, Aufgebevorrichtung für elektromagnetische Erzscheider. E. 7431 vom 16. 8. 00. Kl. 1b.

Friedenthal, Charlottenburg, Heizwiderstand, welcher durch Ausschneiden oder Entfernen einzelner Teile aus einem Metallblech hergestellt ist. F. 13307 vom 15. 9. 00. Kl. 21h.

Lühne, Aachen, Vorrichtung zum Läutern und Reinigen geschmolzenen Glases. L. 13880 vom 30. 6. 99. Kl. 32a.

Am 30. September 1901:

Rolka, Bremervörde, Lot aus Zink, Cadmium und Quecksilber. R. 14988 vom 24. 12. 00. Kl. 49f.

Am 3. Oktober 1901:

The Sulphides Reduction (New Process) Ltd., London, Verfahren zur Verarbeitung des unter Anwendung von Wasser aufgefangenen Flugstaubes aus Wind- oder Schachtöfen beim Schmelzen Zink und Blei enthaltender sulfidischer Erze. S. 13353 vom 12. 12. 90. Kl. 40a.

Sinclair, Shropshire, Verfahren zur Herstellung einer irisierenden Oberfläche auf metallischen oder metallisierten Gegenständen. S. 14390 vom 14. 12. 00. Kl. 48a.

Göttig, Berlin, Verfahren zur Vergoldung von Metallen vermittelst selbstthätiger Reduktion. G. 15158 vom 19. 12. 00. Kl. 48b.

Ochs, Ludwigshafen, Verfahren zur Herstellung poröser Cementkörper. O. 3491 vom 4. 10. 00. Kl. 80b.

Am 7. Oktober 1901:

Gesellschaft zur Verwertung der Patente für Glaserzeugung auf elektrischem Wege, Becker & Co., Köln a. Rh., Glasschmelzofen mit treppenförmigem, von Lichtbögen bestrahltem Schmelzkanal. G. 14863 vom 22. 9. 00. Kl. 32a.

Wilson, Putney, Vorrichtung zum galvanischen Plattieren von Draht, Metallstangen, Röhren und dergl. W. 66692 vom 23. 6. 00. Kl. 48a.

Fellner und Ziegler, Frankfurt a. M.-Bockenheim, Vorrichtung zur Behandlung von Schlacke oder dergl. mit Gasen; Zus. zur Anm. F. 13334. F. 14035 vom 13. 4. 01. Kl. 80a.

Meurer, Charlottenburg, Verfahren zur Herstellung von Gegenständen aus granulierter Hochofenschlacke; Zus. zum Pat. 120281. M. 19798 vom 25. 5. 01. Kl. 80b.

Am 10. Oktober 1901:

Metallurgische Gesellschaft, A.-G., Frankfurt a. M., Magnetanordnung für die Scheidung schwach magnetischer Körper. M. 18726 vom 9. 10. 00. Kl. 1b.

Matthews und Davies, Kathodenträger für elektrolytische Zwecke. M. 19826 vom 30. 3. 01. Kl. 40a.

Rieder, Leipzig, Verfahren zur elektrolytischen Verkittung von Schleifmaterial. R. 14908 vom 6. 12. 00. Kl. 67c.

Am 14. Oktober 1901:

de Mare, Brüssel, Elektrolytischer Stromunterbrecher. M. 19044 vom 27. 12. 00. Kl. 21g.

Franke, Berlin, Schmelz- und Giesseinrichtung für Metalle. F. 13774 vom 2. 2. 01. Kl. 31c.

Dorsemagen, Aachen, Verfahren zum Verarbeiten von zink- und kieselsäurehaltigen Stoffen. D. 11205 vom 24. 12. 00. Kl. 40a.

The Coleman international ship and pile coppering Co., Boston, Verfahren zur Herstellung eines Schutzüberzuges auf Metallflächen. C. 989, vom 28. 5. 01. Kl. 22g.

Gosch, München, Verfahren zum Entzinken von zinkhaltigen Kiesabbränden. G. 15089 vom 20. 9. 99. Kl. 40a.

Am 21. Oktober 1901:

Leask und Bellis, London, Elektrischer Heizkörper, welcher in die zu erhitzende Flüssigkeit eingesenkt wird. L. 15007 vom 12. 12. 00. Kl. 21h.

Deloncle, Paris, Spiegel aus Glas mit Metallüberzug für optische Zwecke und Verfahren zu ihrer Herstellung. D. 11271 vom 1. 2. 01. Kl. 32b.

Am 24. Oktober 1901:

American Electrolytic Co., Philadelphia, Verfahren zur Zerlegung von Alkali- und Erdalkali-Metallamalgam mit Wasser. A. 7369 vom 27. 8. 00. Kl. 12b.

Chemische Fabrik Innerste-Thal, Langelsheim a. H., Verfahren zur Gewinnung von Chlorbaryum aus Rückständen, wie sie bei der Abtreibung des Zinks aus mit Kalk und Kohle versetzten zink- oder baryumhaltigen Kupferschlacken verbleiben. C. 9757 vom 24. 11. 00. Kl. 12m.

Langville, New York, Thermosäule mit Kühlrohrleitung. L. 14497 vom 12. 7. 00. Kl. 21b.

Cohu, Paris, und Geisenberger, Chêne-Bourg, Verfahren zur Trennung der bei dem Auslaugen von Erzen mit Salzsäure erhaltenen Chloride durch Abkühlung. C. 9296 vom 13. 9. 00. Kl. 40a.

Chemische Fabrik Innerste-Thal, Langelsheim a. H., Verfahren zum Aufschliessen von zink- und baryumhaltiger Kupferschlacke. C. 9483 vom 10. 12. 00. Kl. 40a.

Am 31. Oktober 1901:

Glenck, Kornmann & Co., Saline Schweizerhalle bei Basel, Verfahren zur Reinigung von Salzsole. G. 15200 vom 2. 1. 01. Kl. 12l.

Am 11. November 1901:

Haas, Aue, und Oettel, Radebeul, Cirkulationseinrichtung an elektrolytischen Apparaten mit doppelpoligen Elektroden. H. 25230 vom 14. 1. 01. Kl. 12h.

The international metal extraction Co., Denver, Verfahren zur Gold- und Silbergewinnung durch Amalgamation. I. 6029 vom 7. 1. 01. Kl. 40a.

Wilson, Putney, Anodenbürste für Handgalvanisierung. W. 16432 vom 23 6. 00. Kl. 48a.

Patenterteilungen.

Erteilt am 9. September 1901:

Schwerin, Wildenhoff, Verfahren zur Entwässerung von mineralischen, pflanzlichen oder tierischen Stoffen. Nr. 124509 vom 4. 4. 00 ab. Kl. 12b.

— — Apparat zur Ausführung des durch Patent Nr. 124509 geschützten Verfahrens zur Entwässerung mineralischer, pflanzlicher oder tierischer Stoffe; Zusatz zum Patent Nr. 124509. Nr. 124510 vom 30. 5. 00 ab. Kl. 12b.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Griesheim, Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Bleisuperoxyd. Nr. 124512 vom 22. 3. 00 ab. Kl. 12n.

Eschelmann, St. Petersburg, Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Zink. Nr. 124622 vom 28. 12. 97 ab. Kl. 40a.

Elektrogravüre, G. m. b. H., Leipzig-Sellerhausen, Vorrichtung zum Nachbilden von Reliefs und ähnlichen Formen auf elektrolytischem Wege; Zus. zum Patent Nr. 95080. Nr. 124529 vom 20. 2. 00 ab. Kl. 48a.

Walloch, Berlin, Verfahren zur Herstellung harter Niederschläge aus magnetisch erregbaren Metallen auf galvanoplastischem Wege. Nr. 124530 vom 4. 10. 00 ab. Kl. 48a.

Relin und Rosier, Levallois-Perret, Verbesserte Elektrodenplatte für Sammlerbatterieen. Nr. 124486 vom 7. 12. 99 ab. Kl. 49i.

Am 16. September 1901:

Ludvigsen, Kopenhagen, Positive Polelektrode für galvanische Elemente. Nr. 124785 vom 27. 1. 00 ab. Kl. 21b.

Sächsische Akkumulatoren-Werke, A.-G., Dresden, Formationsverfahren für positive Polelektroden elektrischer Sammler ohne Pastung. Nr. 124787 vom 24. 5. 00 ab. Kl. 21b.

Jahr, Berlin, Verfahren zur Verbesserung der Stromerzeugung bei Erdelementen. Nr. 124979 vom 10. 10. 00 ab. Kl. 21b.

Chavarria Contardo, Sèvres, Elektrodenfassung für die Stromzuleitung und -Ableitung bei elektrischen Oefen. Nr. 124788 vom 26. 8. 00 ab. Kl. 21h.

Weisskopf & Co., Morchenstern i. B., Verfahren zur Herstellung von Kupferspiegeln auf Glas. Nr. 124710 vom 29. 4. 00 ab. Kl. 32b.

Ganelin, Berlin, Verfahren zum Aufschliessen von natürlichen oder vorbereiteten oxydischen Erzen und dergl., insbesondere von blei- und silberhaltigen Erzen. Nr. 124846 vom 25. 10. 99 ab. Kl. 40a.

Taquet, Argenteuil, Verfahren zur Verarbeitung von Zinksulfatlaugen. Nr. 124847 vom 6. 1. 01 ab. Kl. 40a.

The intractable ore tratement Co. Ltd., London, Behandlung von Arsen, Antimon und Tellur enthaltenden Schwefelerzen. Nr. 124886 vom 18. 7. 99 ab. Kl. 40a.

Cowper-Coles, Westminster, Verfahren und Apparat zur Bildung von elektrischen Metallniederschlägen. Nr. 124908 vom 7. 9. 99 ab. Kl. 48a.

Thurston, Long Branch, Verfahren zum Plattieren eines Metalles mit einem anderen. Nr. 124898 vom 4. 1. 99 ab. Kl. 49i.

Lavollay und Bourgoin, Verfahren zum Reinigen von Wässern beliebiger Art durch unlösliche Manganate. Nr. 124986 vom 29. 6. 00 ab. Kl. 85c.

Am 23. September 1901:

Fölsch & Co., Hamburg, Verfahren zum Reinigen des Chilisalpeters von überchlorsaurem Kali. Nr. 125206 vom 1. 6. 00 ab. Kl. 12l.

Deutsche Magnalium-Gesellschaft m. b. H., Berlin Verfahren zur Herstellung von dichten Gussstücken aus Legierungen von Aluminium und Magnesium durch schnelle Wärmeentziehung. Nr. 125334 vom 16. 1. 00 ab. Kl. 31c.

Haag, Halensee, Vorrichtung zur elektrolytischen Gewinnung von Leichtmetallen mit über einer schmelzflüssigen Metallkathode angeordneten trichterförmigen Zersetzungszelle. Nr. 125337 vom 6. 4. 99 ab. Kl. 40a.

Thermit-Gesellschaft m. b. H., Essen, Verfahren zum Vereinigen metallischer Körper miteinander durch ein mittels Aluminium aus seinen Verbindungen ausgeschiedenes flüssiges Metall. Nr. 125088 vom 9. 11. 99 ab. Kl. 49f.

Am 7. Oktober 1901:

Ortt, Haag, Apparat zur Erzeugung dunkler elektrischer Entladungen; Zusatz zum Patent Nr. 99684. Nr. 125695 vom 19. 3. 01 ab. Kl. 12h.

Crispo und Mols, Antwerpen, Verfahren zur Darstellung von Alkalimetasilikat. Nr. 125388 vom 4. 10. 00 ab. Kl. 12i.

Potut, Paris, Verfahren zur Herstellung von Schwefelsäure; Zusatz zum Patent Nr. 122920. Nr. 125665 vom 14. 11. 00 ab. Kl. 12i.

Stassfurter Chemische Fabrik vormals Vorster & Grüneberg, A.-G., Stassfurt, Verfahren zur Darstellung von cyansaurem Kali. Nr. 125572 vom 1. 5. 00 ab. Kl. 12k.

Jolicard, Lyon, Verfahren zur Verarbeitung von Kochsalz auf Soda und Salzsäure in ununterbrochenem Betriebe. Nr. 125389 vom 15. 4. 00 ab. Kl. 12l.

Rhodin, Manchester, Verfahren zum Aufschliessen von Feldspat. Nr. 125490 vom 16. 2. 00 ab. Kl. 16.

Sperry, Cleveland, Batteriegefäss aus Hart- und Weichgummi mit hohen Bodenrippen. Nr. 125429 vom 20. 3. 00 ab. Kl. 21 b.

Darmstädter, Darmstadt, Verfahren zur Herstellung festhaftender, glatter, galvanischer Niederschläge. Nr. 125404 vom 2. 8. 99 ab. Kl. 48a.

Columbus, Elektricitäts-Gesellschaft m. b. H., Ludwigshafeu a. Rh., Vorrichtung zum Hindurchführen zu galvanisierender Bleche durch ein elektrolytisches Bad mittels eines endlosen Förderbandes. Nr. 125597 vom 25. 3. 00 ab. Kl. 48a.

Betts, Lamingburgh, Verfahren zur Herstellung von Metallüberzügen auf Aluminium oder dessen Legierungen. Nr. 125674 vom 13. 11. 00 ab. Kl. 48a.

Erny, Halle a. S., Negative Polelektrode für galvanische Elemente aus Zink mit Zinkamalgamfüllung. Nr. 125787 vom 16. 1. 00 ab. Kl. 21 b.

Siemens & Halske, A.-G., Berlin, Elektrolyt für Aluminiumkondensatoren oder Gleichrichter. Nr. 125769 vom 21. 1. 01 ab. Kl. 21 g.

Am 14. Oktober 1901:

Deutsche Gold- und Silber-Scheide-Anstalt vorm. Roessler, Frankfurt a. M., Verfahren zur direkten Darstellung von Cyanalkalien aus Alkalimetall, Ammoniak und Kohle. Nr. 126241 vom 16. 9. 00 ab. Kl. 12k.

Marino, Brüssel, Isolationsplatte aus Holz zum Trennen von Sammlerelektroden sowie zum Festhalten der wirksamen Masse derselben. Nr. 125817 vom 14. 7. 00 ab. Kl. 21 b.

Höpfner, Berlin, Verfahren zur Verarbeitung von Schwefelerzen. Nr. 126396 vom 30. 4. 95 ab. Kl. 40a.

Am 21. Oktober 1901:

Reun, Odessa, Verfahren zur Herstellung von trockenem, in Wasser leicht löslichem Alkalisilikat aus Alkalisilicatlösungen. Nr. 126794 vom 28. 11. 00 ab. Kl. 12i.

Petri, Neviges, Einrichtung zum Schutze in die Erde verlegter Metallkonstruktionen (z. B. Rohre, Kabel) gegen elektrolytische Einwirkung von Erdströmen bei elektrischen Bahnen mit Schienenrückleitung. Nr. 126496 vom 22. 1. 01 ab. Kl. 20k.

Hauscom & Hough, San Francisco, Verfahren zur Herstellung negativer Polelektroden für elektrische Sammler. Nr. 126604 vom 21. 10. 99 ab. Kl. 21 b.

Gysinge Aktiebolag, Kopenhagen, Elektrischer Ofen, bei welchem die Beschickung durch in derselben erregte Induktionsströme erhitzt, bezw. geschmolzen wird. Nr. 126606 vom 8. 9. 00 ab. Kl. 21 h.

Chemische Fabrik Innerste-Thal, Langelsheim a. H., Gewinnung von Zink aus zink- und baryumhaltigen Kupferschlacken. Nr. 126452 vom 25. 11. 00 ab. Kl 40a.

Am 28. Oktober 1901:

Contades, Paris, Positive Polelektroden. Zusatz zu Nr. 94 167. Nr. 126800 vom 15. 5. 00 ab. Kl. 21 b.

Swinburne, London, Verfahren zur Behandlung von Schwefelerzen. Zusatz zu Patent Nr. 1 6863. Nr. 126832 vom 10. 12. 99 ab. Kl. 40a.

Hildt, Paris, Verfahren zum Chlorieren von gold- und silberhaltigen sulfidischen Mischerzen. Nr. 126840 vom 4. 12. 00 ab. Kl. 40a.

Gerhardi & Co., Lüdenscheid, Verfahren zur Herstellung leicht zerstörbarer Formen für galvanoplastische Arbeiten. Nr. 126999 vom 17. 3. 01 ab. Kl. 48a.

Polzenius, Frankfurt a. M., Verfahren zum Löten von Aluminium und dessen Legierungen untereinander oder mit anderen Metallen. Nr. 126914 vom 5. 4. 00 ab. Kl. 49f.

Am 4. November 1901:

Caspar, Ründeroth und Oertel, München, Manganarmer, gegebenenfalls auch Nickel enthaltender Chrom-Siliciumstahl nebst Verfahren zu seiner Herstellung. Nr. 127226 vom 25. 4. 99 ab. Kl. 18b.

Morani, Rom, Elektrodenträger mit gekühlten Kontaktflächen für elektrische Oefen. Nr. 127089 vom 3. 7. 00 ab. Kl. 21 h.

Am 11. November 1901:

Lefelmann, Aue i. S., Verfahren, Gefässe, Apparate und dergl. mit einer säurefesten und gegen Hitze widerstandsfähigen Auskleidung zu versehen. Nr. 127294 vom 12. 11. 99. Kl. 12f.

Continentale Hochofengas-Gesellschaft m. b. H., Dortmund, Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Calciumcarbid. Nr. 127311 vom 22. 3. 01 ab. Kl. 12i.

Siemens & Halske, A.-G., Berlin, Elektrolyt für Flüssigkeitskondensatoren oder Gleichrichter. Nr. 127302 vom 5. 1. 01 ab. Kl. 21 g.

Erste elektrochemische Kunstanstalten Storr & Stein, Berlin, Verfahren zur Herstellung von Kunstverglasungen und ähnlichen musivischen Arbeiten. Nr. 127353 vom 30. 9. 00 ab. Kl. 32b

NEUE BÜCHER.

Die Mechanik der Atome. Von Dr. Gustav Platner. Verlag von M. Krayn, Berlin W. 1901. 97 Seiten.

In der vorliegenden Schrift beabsichtigt der Verfasser nach seiner Erklärung, die wichtigsten physikalischen und chemischen Erscheinungen auf die Mechanik der Atome und Moleküle, bezw. des Aethers zurückzuführen. Wenn man aber nun annehmen wollte, dass das Buch in der Hauptsache neue theoretische Spekulationen bringe, so würde man sich sehr irren. Denn thatsächlich bietet der Verf. zum weitaus grössten Teile nur eine Wiedergabe der bezüglichen allbekannten Theorieen der Physik und Chemie, wie sie in zahlreichen vorzüglichen Lehrbüchern bereits dargelegt sind. So wird unter anderem ein ausführliches Resumé der analytischen Mechanik gegeben, ferner sehr eingehend die Theorie der Aggregatzustände (kinetische Gas- und van der Waalssche Theorie) besprochen; ja, auch die Maxwellsche Theorie wird dem Leser — in vektoranalytischer Gewandung — kurz vorgeführt. Warum sich Verf. zur Aufnahme dieser Gebiete entschlossen

hat, hat Ref. nicht einsehen können; ist doch ihre Wiedergabe meistens für den mit dem Stoffe Unbekannten nicht verständlich, für den Eingeweihten dagegen einfach überflüssig. Lässt man aber auch sonst alles aus den angeführten Gründen Entbehrliche beiseite, so reduziert sich die jetzt etwa sechs Druckbogen starke Schrift auf ungefähr 20 bis 30 Seiten, die die eigentliche originale Arbeit des Verf. ausmachen.

In der ersten Hälfte des Bandes ist wohl neu nur das recht interessante Unternehmen des Autors, aus seiner Auffassung der mehratomigen Moleküle als adiabatischer, cyklischer Systeme, und der einatomigen als frei beweglicher Korpuskeln die physikalischen und chemischen Unterschiede zwischen den Metallen und Nichtmetallen (Dielektrika) wenigstens qualitativ theoretisch abzuleiten, — wenngleich sich vielleicht manche Bedenken dagegen äussern liessen.

Hierauf giebt Verf. eine eigene Theorie der Lösungen: er betrachtet die anorganischen Salze als Molekularverbindungen von Säure und Base und nimmt an, dass sie sich in Lösungen in diesem Sinne spalten. Als „Beweis" hierfür wird unter anderem die Erscheinung der Hydrolyse von Metallsalzen angeführt. Die citierte Annahme erklärt freilich den abnormen Wert des Aktivitätskoëffizienten i bei Salzlösungen, doch versagt sie offenbar bei den Säuren und Basen selbst. Wie soll ferner wohl die thatsächliche Dissociation von Salzen in anderen Lösungsmitteln durch Säure-Basis-Spaltung verstanden werden, wenn in diesen Systemen z. B. der zur Bildung von Na_2O oder $NaOH$ nötige O fehlt? Die Aenderung von i mit der Verdünnung wird quantitativ überhaupt nicht berührt. Die geschilderten, an der Erfahrung ganz undurchführbaren Anschauungen setzt Verf. an die Stelle der Arrheniusschen Theorie, da diese mit anerkannten Gesetzen der Physik kollidiere, z. B. dem Satze von der Erhaltung der Energie. Ref. konnte sich freilich von der Richtigkeit der dahin zielenden Argumentationen ebensowenig überzeugen lassen, wie von der Stichhaltigkeit der obigen Ersatz-Hypothese des Autors.

Mit der Theorie des osmotischen Druckes ferner als eines Analogons des Gasdruckes erklärt Verf. sich nicht einverstanden, weil sich bis jetzt eine kinetische Ableitung derselben nicht geben liess; nur der Ausdruck „osmotische Arbeit" sei exakt. Doch da der experimentellen Gleichung $PV = iRT$ durch die kritische Anmerkung nicht zu nahe getreten wird, hat sie kaum praktische Folgen.

Am eingehendsten stellt Autor schliesslich seine elektrochemischen Ansichten dar. Doch giebt er hier eine fast völlig freie Phantasiekonstruktion, die man im Original einsehen möge. Zu ihrer Beurteilung sei hier nur noch bemerkt, dass ihre rein qualitativen Vorstellungen das fundamentale erste Näherungsgesetz $i = 1 + \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$ nicht zu folgern gestatten. Das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz ist daher ebenfalls unerklärt. Die „Ableitung" der Nernstschen Formel für Konzentrationsketten, die den Beschluss des Ganzen macht, basiert auch auf einer völlig willkürlichen Annahme.

Von Einzelheiten sei noch bemerkt, dass die Poggendorffsche Schwerkraftswage (S. 4) ganz unrichtig diskutiert wird, die Gaskonstante (S. 30) eine ein Versehen enthaltende Deutung bekommt, endlich, dass überhaupt die angewandte Ausdrucksweise sehr inexakt ist: die Worte Kraft, Energie und Effekt werden meist gleichbedeutend gebraucht.

Wenn Verf. in einem Schlusswort meint, für weiteres Vordringen eine Basis geschaffen zu haben, so bedauert Ref., diese Hoffnung nicht teilen zu können.

F. Jüttner.

HOCHSCHUL- UND PERSONAL-NACHRICHTEN.

Antwerpen. Prof. Dubois (Physik) ist von Berlin berufen worden.

Berlin. Professor Dr. Lummer, Mitglied der Physikalischen Reichsanstalt, hat sich an der Universität habilitiert.

Charlottenburg. Professor Strack erhielt den Charakter als Geheimer Regierungsrat.

Greifswald. Dr. Mie von der Technischen Hochschule in Karlsruhe ist zum a. o. Professor der Physik berufen worden.

Jena. Der Ingenieur Rau von der Firma Schuckert & Co. in Nürnberg wurde als a. o. Professor für angewandte Mathematik berufen.

Leiden. Prof. J. Bosscha (Physik) feierte den 70. Geburtstag.

Vielfache im Laufe der Zeit an die Redaktion gelangte Anfragen haben die Veranlassung gegeben, die darin enthaltenen Anregungen im allgemeinen Interesse auszunutzen und durch eine öffentliche Aussprache den Gedankenaustausch innerhalb des Leserkreises zu erleichtern, was namentlich auch für den Verkehr von Praktikern und Theoretikern willkommen erscheint.

Es sei deshalb eröffnet und allgemeiner Beteiligung empfohlen der folgende

FRAGEKASTEN.

(Die einlaufenden Fragen werden anonym wiedergegeben. Die Antworten, anonym oder gezeichnet, sollen in der Regel nicht vor dem folgenden Hefte erscheinen, um einer allgemeinen Beteiligung dabei Zeit und Gelegenheit zu geben.)

Nr. 1. Kann einer unserer Leser angeben, ob und wo Bleiweiss nach einem der bekannten Verfahren (Luckow, Browne u. s. w.) elektrolytisch hergestellt wird?

Nr. 2. Unter dem Titel: „Beitrag zur Theorie des Bleiakkumulators" giebt E. Abel (diese Zeitschr. **7**, 731) die Ableitung einer Gleichung, nach welcher der Bleiakkumulator sich einfach als eine Konzentrationskette

bezüglich der vierwertigen Blei-Ionen darstellt, deren Konzentrationsverhältnis auf den beiden Elektroden als ungeheuer gross — 10^{69} — gesetzt wird. Die Ableitung dieser Gleichung erscheint dem Fragesteller der Erläuterung zu bedürfen, bezw. anfechtbar zu sein. Die Arbeit an der Superoxydelektrode wird aufgefasst als reversible Abladung von $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Ionen zu $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen:

$$A_1 = RT \ln \frac{[Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}]_1}{C_{Pb_i}} + RT \ln \frac{C_{Pb_0}}{[Pb^{\cdot\cdot}]},$$

wo $[Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}]_1$ und $[Pb^{\cdot\cdot}]$ die Konzentrationen der Ionen, C_{Pb_i} und C_{Pb_0} die Lösungstensionen des Superoxydes bezeichnen, je nach seiner Fähigkeit, Plumbi- oder Plumbo-Ionen zu bilden. Die Arbeit an der Bleischwammelektrode wird gesetzt: $A_2 = RT \ln \frac{C_{Pb_0}}{[Pb^{\cdot\cdot}]}$.
Durch Addition beider Gleichungen wird die elektromotorische Kraft des Akkumulators erhalten:

$$E = \frac{RT}{2} \ln \frac{[Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}]_1}{C_{Pb_i}} + RT \ln \frac{C_{Pb_0}}{[Pb^{\cdot\cdot}]}.$$

Es wird also die Lösungstension bezüglich der Plumbo-Ionen C_{Pb_0} an beiden Elektroden (PbO_2 und Pb) als gleich angenommen. Für $RT \ln \frac{C_{Pb_0}}{[Pb^{\cdot\cdot}]}$ wird des weiteren wegen des an der Bleischwammelektrode gleichzeitig bestehenden Gleichgewichtes $[Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}]_2 \rightleftarrows C_{Pb_i}$: $\frac{RT}{2} \ln \frac{C_{Pb_i}}{[Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}]_2}$ geschrieben. Wiederum wird also für die Lösungstension bezüglich der Plumbi-Ionen C_{Pb_i} an beiden Elektroden der gleiche Wert gesetzt. Letzterer Wert in den Wert für E eingesetzt, ergiebt schliesslich, da auf diese Weise die Lösungstensionen herausfallen, für die elektromotorische Kraft des Bleiakkumulators:

$$E = \frac{RT}{2} \ln \frac{[Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}]_1}{[Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}]_2}.$$

Ist diese Gleichung richtig?

Nr. 3. Liegen Erfahrungen mit dem Wrightschen elektrolytischen Elektrizitätszähler vor?

Nr. 4. Sind Erfahrungen über das v. Erggeletsche Verfahren vorhanden, betreffend Oxydation organischer Substanzen mit Chromsäure im elektrolytischen Bade?

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit, und zwar nach dem Auslande unter Kreuzband, nach dem Inlande ohne solches, wie bei Tageszeitungen. Die Nachlieferung fehlender Nummern ist deshalb im Inlande möglichst bald bei der Bestell-Postanstalt nachzusuchen, ebenso ist diese — wie auch die Geschäftsstelle — von Adressenänderungen zu benachrichtigen. Etwaige weitere Mitteilungen über fehlende Hefte, insbesondere vom Auslande, sind an die Geschäftsstelle zu richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 16. Januar einschliesslich) zu erheben.

Nr. 769. Schäfer, Konrad, Würzburg, Markusstrasse 11; durch J. Tafel.
„ 770. Fraenckel, Felix, cand. chem., Heidelberg, Kaiserstrasse 66; durch G. Bredig.
„ 771. Goldschmidt, Professor Dr. G., Prag; durch J. H. van't Hoff.

Adressenänderungen.

Nr. 599. Pauli, jetzt: elektrometallurgischer Ingenieur der Elektrometallurg. Gesellschaft, Frankfurt a. M., Junghofstrasse 14a.
„ 652. Shields, jetzt: London W., 22 Upper George Street.
„ 677. Brochet, jetzt: Paris, 65 Boulevard Arago.
„ 726. Sacher, jetzt: Dr. phil., Prag II, Jungmannstrasse 42.
„ 807. Moses, jetzt: Temple court Madison Avenue 90th street, New York City, U. S. A.

Ausgetreten.

Nr. 261. Luhn, per 30. 6. 02.
„ 357. Breidenbach, per 30. 6. 02.
„ 359. Frölich.
„ 751. Akumoff.
„ 762. Elektrochemische Industrie, per 30. 6. 02.

Am 30. November 1901 hatte die Ortsgruppe Zürich der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft in Freiburg (Schweiz) eine Sitzung und zugleich Generalversammlung. Eine eingehendere Mitteilung darüber soll sobald als möglich in dieser Zeitschrift erscheinen.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Herausgegeben von der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft,

unter Leitung von

Prof. Dr. R. ABEGG-Breslau.

Verlag von WILHELM KNAPP in Halle a. S.

Nr. 2. 9. Januar 1902. VIII. Jahrgang.

Die Zeitschrift für Elektrochemie erscheint wöchentlich einmal an jedem Donnerstag im monatlichen Umfang von etwa 6 Bogen. Das Abonnement kostet vierteljährlich Mk. 4,—. Für Mitglieder der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft kostenfrei. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post (Post-Zeitungs-Katalog Nr. 8485), sowie die Verlagsbuchhandlung von Wilhelm Knapp in Halle a. S., Mühlweg 19, entgegen; Inserate werden für die dreigespaltene Petitzeile mit 30 Pfg. berechnet. Bei Wiederholungen tritt Ermässigung ein.

Die Adresse für Manuskripte und Zusendungen an die Redaktion ist: Prof. Dr. R. Abegg, Breslau, Kaiser Wilhelmstrasse 70. Von Originalarbeiten werden, wenn andere Wünsche **auf den Manuskripten** oder **Korrekturbogen** nicht geäussert werden, den Herren Autoren 25 Sonderabdrücke zugestellt.

Inhalt des zweiten Heftes.

Namen- und Sach-Register.

Hittorf.

Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 2. 9. Januar 1902. VIII. Jahrgang.

Am 12. Januar feiert unser allverehrter Ehrenvorsitzender,

Herr Geheimer Regierungsrat und Professor

Dr. Wilhelm Hittorf,

sein goldenes Professoren-Jubiläum an der Akademie zu M. nster.

Wie es seinem schlichten Sinne entspricht, dass er sich an dem Ehrentage allen persönlichen Huldigungen entzieht, so sei ihm auch nur dieser schlichte, aber um so herzlichere Glückwunsch von seiten der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft dargebracht:

Wir wünschen dem Jubilar noch lange Jahre der bewunderungswerten Frische und Schaffenskraft, mit der er uns Jüngeren in jeder Beziehung ein leuchtendes Vorbild ist; und wir bitten ihn, dem unsere Wissenschaft so vieles verdankt, dass er uns ebenso lange sein wertvolles Interesse und seine erfrischende Teilnahme an den gemeinsamen Versammlungen und Arbeiten erhalten möge.

EINE GABE UNSERES ALTMEISTERS.

Fast ein halbes Jahrhundert nach dem Erscheinen seiner klassischen Untersuchungen setzt der greise, jugendfrische Jubilar der Elektrochemie die wissenschaftliche Welt in bewunderungsvolles Staunen durch eine ebenso interessante wie exakte Untersuchung über den Einfluss der Diaphragmen auf den Ionentransport bei der Elektrolyse. Den Jubelband der Archives Néerlandaises für den 70jährigen holländischen Physiker Bosscha eröffnet nämlich eine Arbeit von W. Hittorf, **Bemerkungen über die Bestimmungen der Ueberführungszahlen der Ionen während der Elektrolyse ihrer Lösungen. Das Verhalten der Diaphragmen bei derselben.** Altmeister Hittorf findet, dass seine frühere Annahme der Einflusslosigkeit tierischer Membranen, die er für $CuSO_4$ konstatiert hatte, keine allgemeine Gültigkeit besitzt. Die Alkalisalze zwar ergaben richtige Zahlen, jedoch zeigen die Haloïde der Erdalkalien, sowie des Zinks und Cadmiums eine erhebliche Veränderung, wie sie bei porösen Membranen nicht auftritt. In allen Fällen bewirkt der Strom eine Kataphorese, d. h. einen scheinbar mechanischen Transport der gesamten Flüssigkeit durch die Membran. Es wird nun der hochinteressante Schluss gezogen und durch Beobachtungen in passend konstruierten Ueberführungsapparaten mit dem Schlierenapparat bestätigt, dass bei den Salzen, deren Ueberführung durch die Membran beeinflusst wird, die Kataphorese eine Konzentrationsänderung an der Membran hervorruft, welche in den hier behandelten Fällen eine Konzentrationszunahme in Richtung des negativen Stromes

bewirkt. Diese Erscheinung erinnert an die Untersuchung von Riesenfeld (diese Zeitschr. 7, 645), wonach die Membran hier als ein zweites heterogenes Lösungsmittel für den Elektrolyten aufzufassen wäre. Konzentrationsschlieren bei der Elektrolyse durch Darmhaut ergaben nicht: KCl, NH_4Cl, $NaCl$, $LiCl$ und die Alkalijodide, -nitrate und -acetate. Dass die Einwertigkeit dafür nicht maassgebend ist, zeigen durch Schlierenbildung $TlNO_3$, $AgNO_3$, HCl, HNO_3. Diesen reihen sich alle Salze zweiwertiger Metalle an, auch $CuSO_4$, für welches dann auch genaue Ueberführungsbestimmungen mit und ohne Darmmembran kleine, aber merkliche Unterschiede ergaben. Da die prächtige Untersuchung, welche, wie man sieht, auch hochinteressante neue Probleme über die Natur der Membrane erschliesst, an anderem Orte ausführlicher mitgeteilt werden soll, so sei die Wiedergabe der Zahlen bis zum Bericht über diese Veröffentlichung verschoben.

Wer es weiss, dass der 78jährige Jubilar diese, wie alle seine Arbeiten, gänzlich aus eigener Kraft durchführt, der wird diesem Dokument beispielloser Schaffensenergie tiefste Verehrung und Bewunderung zollen. R. A.

VERSUCHE ÜBER ALUMINIUMDARSTELLUNG.

Von *F. Haber* und *R. Geipert*.

(Aus dem chemisch-technischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe i. B.)

(Schluss.)

§ 5. Hauptversuche.

Wir wählten deshalb nach längerem Probieren die in Fig. 1 dargestellten grösseren Verhältnisse. Drei Versuche seien ausführlicher mitgeteilt:

Versuch I. 1000 g künstlicher Kryolith und 200 g Thonerde wurden in zehn Minuten mit einem kräftigen Lichtbogen eingeschmolzen. Darauf wurde die Anode bis auf $^1/_2$ bis 1 cm dem Boden des Kohletroges genähert und die Elektrolyse bei 7 Volt Badspannung mit 400 Amp. begonnen. Sie wurde 290 Minuten durchgeführt. Sie verlief absolut richtig und gleichmässig, die Spannung variierte nicht weiter als in den Grenzen von 7 bis 10 Volt. Zu den ursprünglich benutzten Mengen von 1000 g Kryolith und 200 g Thonerde kamen im Laufe des Versuches noch weitere 885 g künstlicher Kryolith und 927 g Thonerde, welche successive eingetragen wurden, so dass der Versuch in Summa 1885 g Kryolith und 1127 g Thonerde verbrauchte. Die Stromstärke ging vorübergehend einmal auf 200 Amp. zurück und betrug im Mittel 310 Amp. Zur Bestimmung der aufgewandten Coulombs wurden die Stromstärken von fünf zu fünf Minuten notiert und jede dieser Ablesungen mit 5×60 (sec), also mit 300, multipliziert der Coulombzahl gleich betrachtet, welche in diesen fünf Minuten aufgewandt worden war; da die Stromstärke keinerlei schnelle und unregelmässige Variationen erlitt, ist dies eine recht brauchbare Näherung. Sie ergiebt 55,1 F. Da pro 1 F 9,03 g Aluminium nach Faradays Gesetz die theoretische Ausbeute darstellen, so hätten 497,5 g Al erhalten werden können. Nach dem Erkalten und Zerschlagen des Tiegels fand sich ein Block von 230 g des Metalls am Boden, 40 g wurden in Gestalt kleinerer Kugeln, die in der Schmelze verstreut waren, ausgelesen. Daraus rechnet sich die Ausbeute zu 54,3 % der Theorie. Die Spannung betrug im Mittel 8,5 Volt. Sie war anfangs 7 Volt und stieg ziemlich regelmässig und langsam bis 10 Volt. Sonach war der Energieverbrauch pro Kilogramm Aluminium 63 elektrische PS.-Stunden. Die geläufigen Daten aus der Technik besagen, dass 40 bis 45 PS.-Stunden erforderlich sind. Auf diesen Unterschied ist nicht Gewicht zu legen. Die Spannung ist unzweifelhaft mit 8,5 Volt im Mittel höher als erforderlich, denn wir konnten während dieses Versuches längere Zeit, wie es auch bei den Vorversuchen im kleinen gelungen war, mit 7 Volt gut elektrolysieren. Wenn die Spannung im Verlaufe der Elektrolyse gegen das Ende hin dauernd 9 bis 10 Volt betrug, so lag der Hauptgrund wohl in einer freiwillig eintretenden kegelförmigen Zuspitzung der Anode, welche die Stromdichte an derselben gegen unsere Absicht und damit den Spannungsverbrauch erhöhte. Wir sind der Ueberzeugung, dass man mit einer mittleren Spannung von 7,5 Volt dauernd auskommen kann. Dies würde eine Verminderung des Kraftverbrauches pro 1 kg von 63 auf 55,6 PS.-Stunden bedeuten. Die

danach noch bleibende Differenz gegen die technischen Zahlen erklärt sich aus dem Umstande, dass uns mehr Aluminium durch Rückbildung von Thonerde verloren ging, als unvermeidlich ist. Wir sind später bei der Analyse der Schmelze zu dem Eindruck gelangt, dass dieselbe etwas überschüssige Thonerde suspendiert enthielt und deshalb spezifisch ein klein wenig zu schwer war. Unsere Absicht, die Spannung thunlichst tief zu halten, lässt sich nur durchführen, wenn man viel Thonerde im Bade hat. Aber wenn man von diesem spezifisch sehr schweren Bestandteil etwas zu viel hinzufügt, so wird der Gewichtsunterschied des Aluminiums gegen die Schmelze vermindert, und man läuft Gefahr, an der Stromausbeute zu verlieren, weil kleine Metallkugeln sich im Schmelzflusse verteilen und durch Rückbildung verloren gehen.

Fig. 4.

Die Stromdichte berechnet sich auf den Bodenquerschnitt unseres Bades von rund 100 qcm zu 3 Amp/qcm. Für den Anodenquerschnitt von 34,2 qcm ergiebt sich die dreifache Strombelastung. Borchers' und Mildes Angabe von 2,5 Amp/qcm passt, wie man sieht, recht gut zu unseren Daten. Da man offenbar durch Verminderung der Stromdichte etwas an Kraft sparen kann, so sind die kleineren Zahlen aus der Technik über den Kraftverbrauch, wo sie mit niedrigeren Stromdichte-Angaben zusammentreffen, wohl vollends verständlich. Das Aussehen der Masse nach der Elektrolyse stellt Fig. 4 dar. Wir haben den Tiegel nach dem Erkalten zerschlagen, und zwar so, dass die eine Wand in der vertikalen Richtung abgespalten wurde. Die Photographie zeigt den beim Spalten zersplitterten Kohlenblock mit dem dabei ziemlich wohlerhaltenen elektrolytischen Badraum. Am Boden des letzteren liegt der Aluminiumklumpen, den wir vor dem Photographieren, damit er sich deutlich markiert, mit dem Messer etwas blank gekratzt haben, darüber die erstarrte Schmelze. Die helle, oberste Zone besteht aus Thonerde, die nach Versuchsschluss aufgestreut wurde, um die noch glühende Masse von der Luft zu sondern. Sie war gewogen und ist bei der Berechnung des verbrauchten Materials in Abzug gebracht. Wir streuten sie auf, um zu verhindern, dass nach Versuchsschluss emporsteigende Aluminiumkügelchen an der Luft verbrennen.

Von den chemischen Eigenschaften der Schmelze und der Reinheit des erzeugten Metalls wird später die Rede sein.

Versuch II. Die Arbeitsweise war dieselbe wie bei I. 1000 g künstlichen Kryoliths, denen am Ende des Einschmelzens 300 g Thonerde beigefügt wurden, gelangten mittels Lichtbogenerhitzung binnen 10 Minuten zur Verflüssigung.

Danach wurde die Elektrolyse mit 7 Volt und 400 Amp. begonnen, während etwas Kryolith und reichlich Thonerde nachgetragen wurden. Die Elektrode stand zu Beginn des Versuches 1 cm über dem Kohleboden und wurde im Fortschritt der Aluminiumbildung langsam gehoben. Nach 315 Minuten musste der Versuch abgebrochen werden, da die Elektrode sich zu einem vollständigen Kegel an der eintauchenden Partie zugeschärft hatte. Bei dieser Anodenform aber entstand bereits Kurzschluss mit dem Aluminium-Metall, wenn man die Anode so tief in das Bad tauchte, dass 300 Amp. bei 10 Volt hindurchgingen. Zur Weiterführung des Versuches hätte es einer Auswechslung der Anode bedurft, die nicht rasch genug zu bewerkstelligen war. Die mittlere Stromstärke betrug bei diesem Versuch 336 Amp., und zwar in den beiden ersten Stunden sehr nahe konstant 400, in den drei

letzten Stunden 300 Amp. Auf die Bodenfläche der Kathode von 100 qcm wie bei 1 bezogen, ergiebt dies 3,36, bezw. 4 und 3 Amp. Die Spannung am Bade war entsprechend der höheren Stromdichte diesmal ebenfalls etwas höher, nämlich im Mittel 9,3 Volt. Während der ersten zwei Stunden betrug sie im Anfang $7^1/_2$ danach 9 Volt, im Mittel 8,5 Volt, während der drei letzten Stunden war (bei dem Strome 300 Amp.) sie völlig konstant bei 10 Volt.

Die Farbe des Schmelzflusses ist dunkelrot, solange die Elektrolyse tief unten vor sich geht. Wenn der Aluminiumklumpen wächst und die Anode gehoben werden muss, die Reaktionszone also hinaufrückt, wird sie hellrot. Die Oberfläche des schmelzflüssigen Bades ist stets in lebhafter Bewegung, welche durch die an der Anode entstehenden Kohlenoxydblasen bedingt ist. Es wurden 2185 g künstlicher Kryolith und 1254 g Thonerde aufgewandt. Der erzeugte Aluminiumklumpen nebst wenigen kleinen Metallstückchen, die gesondert im Schmelzfluss lagen, wog 265 g. Diese Metallmenge stellt ein Ausbringen von 44,84 % der Theorie bezüglich der Elektrizitätsmenge dar.

Versuch III. Zu diesem Versuch wurden 1050 g natürlicher Kryolith und 180 g Thonerde eingeschmolzen. Der natürliche Kryolith schmolz sich, wie erwähnt, schwerer ein, während die Verdampfung geringer war. Die Elektrolyse selbst verlief genau so gut und ruhig wie bei Verwendung des künstlichen Kryoliths. Aber nach 120 Minuten trat eine eigentümliche Störung ein. Während nämlich die Stromstärke bis dahin bei 8,5 Volt Badspannung konstant 310 Amp. betragen hatte, erwies sich nunmehr als unmöglich, mit diesem Strome weiterzuarbeiten, weil ein zureichendes Einsenken der Elektrode immer wieder Kurzschluss hervorrief. Gleichzeitig nahmen wir wahr, dass die Glutfarbe des Bades eine sehr helle geworden war. Wir schlossen daraus, dass das Bad mit Thonerde überfüttert sei. Da die Thonerde weitaus unter allen Stoffen der spezifisch schwerste und ihre Löslichkeit keine unbeschränkte ist (Langley giebt an, dass der Schmelzfluss „über 25 % Thonerde" löst), so war zu denken, dass sich Thonerde auf den Boden gesenkt habe und das Aluminium hinaufdränge, wodurch die Kurzschlüsse erklärt wurden. Wir hatten bis dahin in Summa 1750 Kryolith und 500 g Thonerde eingetragen. Wir beeilten uns nun, 132 g des leicht schmelzbaren künstlichen Kryoliths nachzusetzen, und führten den Versuch mit einer Stromstärke von 130 bis 140 Amp. und 10 Volt noch bis zur 140. Minute fort, in der Hoffnung, den geschilderten Uebelstand zu beheben. Aber unsere Bemühung blieb erfolglos. Die Tendenz zu Kurzschlüssen blieb bestehen, und so brachen wir den Versuch ab. Nach dem Erkalten und Zerschlagen des Tiegels fanden wir in Bestätigung unserer Vermutung das Aluminium nicht in flacher Schicht, wie beim ersten und zweiten Versuch, am Boden ausgebreitet, sondern vom Boden aus stark emporgewölbt. Wir entnahmen dem zerschlagenen Tiegel einen eiförmigen Metallklumpen von 105 g Gewicht und einige kleinere Kugeln im Gesamtgewicht von 5 g; zusammen stellen diese 115 g eine Stromausbeute von 43,56 % dar.

Es wäre von Interesse gewesen, diese Versuche weiterzuführen, um über die Löslichkeitsgrenzen von Thonerde im Schmelzfluss, über die Temperaturen und über den Einfluss des Thonerdegehaltes und der Temperatur auf die Ausbeute genauere Daten zu gewinnen. Aber die Stromquelle stand uns nunmehr nicht weiter zur Verfügung, und wir haben deshalb diese Experimente aufgeschoben.

§ 6. Eigenschaften der Schmelzen.

Man würde sich leicht ohne Analyse eine Vorstellung von der Zusammensetzung der Schmelze machen können, wenn man annehmen könnte, dass sie völlig homogen ist und dass der Kohleblock während des Versuches keinen Gewichtsverlust erlitte. Der Kohleblock wurde, wie erwähnt, vor dem Versuche mehrere Stunden über einen Bunsenbrenner auf einem Eisenblech getrocknet. Indessen verliert er, wie wir uns überzeugt, durch fortgesetztes Erhitzen in dieser Art noch weiter an Gewicht, und es ist danach anzunehmen, dass er während der mehrstündigen Elektrolyse etwas leichter wird. Ermittelt man sein Gewicht einschliesslich des Gewichtes der Schmelze und des Metalls, welches er enthält, nach der Elektrolyse und kürzt man davon das Gewicht, welches er vor dem Versuche besass, so wird die Differenz nicht genau das Gewicht des Tiegelinhaltes darstellen, sondern etwas kleiner sein. Man wird also nur die untere

Grenze für die übrig gebliebene Masse des Schmelzgutes finden. Die obere Grenze findet man anderseits aus der Annahme, dass lediglich das Sauerstoffäquivalent des metallisch abgeschiedenen — nach dem Zerschlagen der Schmelze gewogenen — Aluminiums als Kohlenoxyd fortgegangen, sonst aber Verdampfung nicht stattgefunden hat.

Im Versuch I fand sich:

Kohleblock vor dem Versuch . .	20,65 kg
nach dem Versuch samt Schmelze und Metall	23,07 „
unteres Grenzgewicht des Tiegelinhalts	2,42 kg

Davon gehen ab:

Thonerde, nach Versuchsschluss aufgeschüttet	0,058 kg
Metall	0,270 „
	0,328 kg
unteres Grenzgewicht der Schmelze	2,092 kg

Das obere Grenzgewicht folgt aus den angewandten Mengen:

Kryolith	1,885 kg
Thonerde	1,127 „
	3,012 kg

Davon gehen ab:

Thonerde entsprechend 270 g *Al* .	0,509 kg
	2,503 kg

Davon geht noch das Gewicht des Wassers mit 69,4 g ab, welches der benutzte Kryolith und die Thonerde in sich schloss, so dass das obere Grenzgewicht 2,4336 kg wird.

Die Differenz beider Grenzgewichte von 341,6 g stellt den Verdampfverlust der Schmelze samt dem Gewichtsverlust des Tiegels dar. Dabei ist noch vorausgesetzt, dass eine Zerlegung der Fluoride durch den Strom unter Entstehung von Fluorverbindungen an der Anode nicht stattgefunden hat. Diese Annahme stützt sich auf die verbreitete Kenntnis, dass bei der Aluminiumbereitung Fluorkohlenstoffverbindungen nur in Spuren anodisch entstehen. Der Verlust an Rohmaterial durch Verdampfen (bezw. Verspritzen, Fortreissen u. s. w.) liegt also jedenfalls unter 11,4 %. Dabei ist zu beobachten, dass während des Einschmelzens im Lichtbogen einiger Verlust nicht zu vermeiden ist.

Beim dritten Versuch haben wir eine analoge Ermittelung angestellt und fanden

oberes Grenzgewicht der Schmelze	2317 g
unteres „ „ „	2180 „
Verdampfverlust $<$ 5,4 %.	

Ausser der geringeren Versuchsdauer kommt in dieser Zahl auch die geringere Flüchtigkeit des natürlichen Kryoliths zum Ausdruck. Von den Schmelzen der drei Versuche wurden jeweils der untere Teil, welcher den Metallklumpen umgab und dem elektrolytischen Prozess unterworfen gewesen war, abgesondert, gepulvert und gebeutelt.

Die erhaltenen staubförmigen Massen besassen sämtlich ein graues Aussehen von mechanisch beigemengten Graphitpartikeln, die aus dem Material der Anode und des Tiegels stammten. Mit heissem Wasser gaben sie einen schwachen, üblen Geruch, der von Entbindung kleiner Mengen von Kohlenwasserstoffen herrührte und einen sehr geringen Gehalt der Massen an gebundenem Kohlenstoff verriet. Eine solche kleine Beimengung steht im Einklang mit der Beobachtung, dass beim Zerschlagen der Kohletiegel nach beendeter Elektrolyse dünne gelbe Streifen von Aluminiumcarbid als Beschlag an der Innenwand des Tiegels wahrgenommen werden. Wir nehmen für gewiss, dass sie während des Einschmelzens mit dem Lichtbogen entstanden.

Die Schmelzen von den beiden ersten Versuchen zeigten übereinstimmend das spezifische Gewicht 3,16 bei 18° gegen Wasser von gleicher Temperatur. Die Bestimmung erfolgte in Xylol. Die Daten waren:

	Schmelze I	Schmelze II
Wasserfüllung des Pyknometers .	19,8664	19,8711,
Xylolfüllung desselben . . .	17,1324	17,1331,
Substanz . . .	5,2102	5,2092,
Von der Substanz verdrängtes Xylol	1,4231	1,4217.

Die Schmelze I wurde näher untersucht. Mit kochendem Wasser ½ Stunde digeriert, lieferte sie eine ganz schwache alkalische Lösung. Dieselbe wurde mit $^1/_{10}$ n. *HCl* titriert. Aus zwei nahezu übereinstimmenden Titrationen berechnet

sich 0,73 % Na_2O in der Masse. Wir haben dieses Alkali, dessen Verbindungsform nicht leicht sicher festzustellen ist, als Aluminat AlO_2Na berechnet.

Zur ferneren Ermittlung der Schmelzbestandteile musste die Masse aufgeschlossen werden Nachdem wir uns überzeugt hatten, dass vorsichtiges Schmelzen mit Natronkalicarbonat, wie es die Rücksicht auf die Flüchtigkeit der Fluoride erheischte, nur sehr langsam die Masse angriff, haben wir es vorgezogen, die Fluoride durch siedende Schwefelsäure zu zerlegen.

Der Gehalt an Natrium wurde in dem mit konzentrierter siedender Schwefelsäure bewirkten Aufschluss der Schmelze gewichtsmässig nach Ausfällung der Thonerde ermittelt. Aus den gefundenen Natriumsulfatmengen von 0,6105 g (aus 1,0533 g Schmelze) und 0,6129 g (aus 1,0506 g Schmelze) berechnet sich der Gehalt der Schmelze an Na zu 18,78 %, bezw. 18,89 %, im Mittel 18,84 %. Die Thonerdebestimmung geschah ebenfalls nach Aufschluss mit konzentrierter siedender Schwefelsäure, welche die Masse übrigens sehr schwer löst und nach zweistündigem Sieden ungelöste Anteile von Thonerde übrig lässt, welche mit den gelösten Anteilen zusammen bestimmt wurden. Die Bestimmungen ergaben:

1,0053 g Schmelze — 0,5328 g Al_2O_3 — 28,04 % Al,
1,0043 „ „ — 0,5341 „ Al_2O_3 — 28,21 % Al,
Mittel 28,13 % Al.

Der Gehalt der Schmelze an gebundenem Fluor ist nicht bequem zu ermitteln. Wir haben die Fluorbestimmung nach der Methode ausgeführt, welche Hempel und Scheffler[1]) für die Fluorbestimmung in Zähnen angegeben haben. Wir erhielten anfangs zwar miteinander stimmende, aber offenbar zu niedrige Zahlen, als wir das Gemenge von geglühtem Quarz, Substanz und höchst konzentrierter Schwefelsäure 1/4 Stunde im Sieden erhielten (nämlich 27,61 bis 28,40 % Fluor). Ein Versuch, bei dem wir das Sieden zwei Stunden lang fortsetzten, ergab 34,95 % Fluor (32,38 ccm SiF_4, bezw. auf 0° und 760 mm aus 0,3138 g Substanz). Diese Zahl mit den zuvor mitgeteilten Daten zusammen liefert folgendes Bild der Zusammensetzung:

Gefunden:		Daraus berechnet:	
Na (als Sulfat) .	18,84 %	AlO_2Na	1,93 %
Al	28,13 %	AlF_3	29,28 %
F	34,95 %	Al_2O_3	33,96 %
Na_2O (durch Titration) . .	0,73 %	$NaFe$	33,42 %
		Graphit	1,41 %
			100,00

Den Gehalt an Graphit kann man nicht kontrollieren, indem man den Glühverlust der Schmelze im Platintiegel bestimmt. Denn wie am Ende des § 3 angemerkt wurde, ist die Erhitzung der Schmelzbestandteile auf helle Rotglut mit Verdampfverlusten verbunden. Wir fanden, dass 1,8560 g der Schmelze über dem Teclübrenner im Platintiegel binnen zwei Stunden 0,1125 g, d. i. 6,06 % verloren, ohne dass noch im Innern der Masse die charakteristische, graue, den Graphitgehalt verratende Färbung völlig verschwunden wäre.

Wir brachten deshalb 1 g der Substanz im Schiffchen in ein mit Kupferoxyd beschicktes Verbrennungsrohr und erhitzten im Sauerstoffstrom 2 1/2 Stunden zur heftigsten, mit der Haltbarkeit des Verbrennungsrohres vereinbaren Glut. Die Substanz im Schiffchen erwies sich danach als völlig zusammengesintert, und die dem Kohlenstoff entstammende graue Farbe war völlig verschwunden. Der vorgelegte Kaliapparat (durch ein ungewogenes Chlorcalciumrohr mit dem Verbrennungsofen verbunden) wies eine Gewichtszunahme um 0,060 g CO_2, entsprechend 1,63 % C, auf. Dieser Kohlenstoffgehalt bestätigt, wie man sieht, den aus der Na-, Al- und F-Bestimmung berechneten Wert.

Die Verunreinigungen an Kieselsäure und Eisen sind angesichts der Geringfügigkeit dieser Bestandteile im Ausgangsmaterial vernachlässigt.

1) Hempel, Gasanalytische Methoden, 342, Braunschweig 1900. Das Bedenken, dass die Fluorbestimmung durch die Gegenwart organischer Substanz in unserer Schmelze ernstlich ungenau werden könnte, entfällt angesichts des auf 100 % stimmenden analytischen Gesamtresultates. Auch ist der Gehalt an gebundenem Kohlenstoff in der Schmelze zu minimal und die beigemengten graphitischen Anteile sind so überaus schwer oxydabel, dass dieses Bedenken von Haus aus nicht schwer wog. Wird doch schon der gewöhnliche Koks durch siedende Schwefelsäure nur äusserst schwer oxydiert.

Sie sind in dem gefundenen Gehalte an Thonerde eingeschlossen.

Aus dieser Analyse und dem oberen und unteren Grenzgewicht der Schmelze folgt, dass die Schmelze, wenn sie homogen wäre, 710 bis 827 g Thonerde enthalten müsste, während sie nur 606 g Al_2O_3 nach den angewandten Mengen enthalten kann. Da nämlich 1127 g Thonerde mit 99 % Al_2O_3 angewandt und 509 g zur Erzeugung von 270 g Aluminium verbraucht wurden, so mussten 606 g Al_2O_3 übrig bleiben. Man muss also entweder annehmen, was entschieden unwahrscheinlich ist, dass eine namhafte Menge Fluor anodisch zur Entbindung gelangt ist und somit Al_2F_6 neben Al_2O_3 als Elektrolyt gedient hat, oder man muss sich vorstellen, dass der Elektrolyt nicht alle Thonerde, die ihm zugeführt wurde, zu lösen vermochte, sondern dass ein kleinerer Teil dieses schweren Materials im unteren Teile des Schmelzflusses nur suspendiert war. Diese Annahme scheint gestützt zu werden durch den Umstand, dass das spezifische Gewicht der Schmelze mit 3,16 merklich höher ist als die von Richards mitgeteilten Zahlen aus der Praxis (2,90 bis 2,98). Nun sagt zwar Langley (l. c.), dass $> 25\%$ Thonerde im Bade löslich sind, während angesichts des Schmelzgewichts, welches, wie erwähnt, zwischen 2,4336 und 2,092 kg betrug, jene 606 g Thonerde 25 bis 29 % bedeuten. Aber abgesehen von dem Umstande, dass die Löslichkeit jedenfalls mit der Temperatur und Zusammensetzung des Bades merklich sich ändert, ist auch zu beachten, dass bei einem Bade, welches nicht kräftig umgerührt wird, ein schwerer Bestandteil, der in fester Form zugefügt wird, auch dann leicht in kleiner Menge ungelöst im unteren Teile sich finden kann, wenn die Sättigungsgrenze nicht ganz erreicht ist. Diese Verhältnisse verhindern, mit Genauigkeit die Gesamtmengen der Schmelzenbestandteile aus der Analyse und dem Schmelzgewicht anzugeben und mit den Mengen der angewandten Ausgangsstoffe zu vergleichen. Im ungefähren sieht man folgendes. Ein Gehalt an Natrium in Höhe von 18,84 % und ein Schmelzgewicht (Mittel aus dem oberen und unteren Grenzgewicht) von rund 2,26 kg bedeutet 425 g Na in der Schmelze. Eingeführt wurden in Gestalt von 1885 g künstlichen Kryolithes 457 g, also etwa die gleiche Menge. Dagegen ist ein Verdampfverlust an Fluoraluminium deutlich erkennbar, weil der Prozentgehalt an Fluor wie an Gesamtaluminium in der Schmelze, verglichen mit dem in Gestalt von Kryolith und Thonerde eingeführten Gesamtaluminium und Fluor zu klein ist. Gesetzt nämlich, dass kein Verdampfverlust eingetreten wäre und nur jene 509 g Al_2O_3, welche 270 g Aluminium entsprechen, verbraucht wären, so sollte die Schmelze enthalten:

AlF_3	40,3 %,
NaF	34,2 „
Al_2O_3	24,8 „

In jedem Falle ist bei dem vollständig glatten Verlauf der Elektrolyse, bei der hohen Reinheit des erzeugten Metalles, bei der immerhin 50 % überschreitenden Stromausbeute und der Abscheidung des Metalles in kohärenter Schicht am Boden zu schliessen, dass der benutzte Elektrolyt eine brauchbare Zusammensetzung des Bades darstellt. Dieselbe lässt sich in runden Zahlen ausdrücken durch: 1/3 Fluornatrium, 1/3 Fluoraluminium, 1/3 Thonerde.

§ 7. Die Eigenschaften des Aluminiums.

Zur Untersuchung der Metallstücke erschienen die aus dem Bade kommenden Proben nicht direkt geeignet, weil sie kleine Schlackeneinschlüsse enthielten. Sie wurden deshalb in unglasierten Porzellantiegeln (Rosetiegel) umgeschmolzen.

Von den umgeschmolzenen Produkten walzten wir einige Stücke aus, indem wir sie wiederholt auf Rotglut anwärmten, abschreckten und kalt durch die Walzen gehen liessen. Die Metallschlauchfabrik vorm. H. Witzemann in Pforzheim hatte die besondere Güte, uns für diese Zwecke die Benutzung ihrer Aluminium-Walzeinrichtungen zu gestatten. Es erwies sich das Aluminium aus künstlichem Kryolith leicht walzbar, das aus natürlichem Kryolith konnte hingegen nicht gewalzt werden, da es zu spröde war. Die ausgewalzten Bleche aus dem Metall der Versuche I und II zerteilten wir in passende Streifen von 18, bezw. 12 cm Länge und zerrissen dieselben mit einer kleinen Zerreissmaschine, welche 30 kg Zug anzuwenden erlaubte.

Die älteren Daten über die Zerreissbelastung pro Quadratmillimeter (Bruchfestigkeit), welche sich in Muspratts Handbuch der technischen

Al von Versuch I:

Länge	Dicke	Breite	Zerreiss-belastung kg	Bruchfestig-keit kg/qmm
18	0,53	2,83	24,88	16,59,
12	0,53	2,75	25,25	17,32.
Al von Versuch II:				
18	0,39	2,84	16,4	14,81,
18	0,39	2,75	15,82	14,75,
12	0,37	2,79	14,2	13,75,
12	0,38	2,84	14,85	13,7.

Chemie[1]) und in Dammers Handbuch der chemischen Technologie[2]) finden, sowie Moissans zuvor angezogene Zahlen liegen dicht bei diesen Werten.

Das Metall vom Versuch I besass nach dem Umschmelzen das spezifische Gewicht 2,675 (zuvor 2,70). Das Metall von Versuch III 2,674 (zuvor 2,714), bezogen auf Wasser von 15⁰. Wir haben schliesslich in dem Metalle von Versuch I die Verunreinigungen näher untersucht. Nach Moissan (l. c.) kommen deren fünf in Betracht: Kohlenstoff, Silicium, Eisen, Stickstoff und Natrium. Stickstoff stand in unserem Fall nicht in Frage, da das Metall mit Stickstoff bei der Bereitung nicht in Berührung kam. Auf Eisen prüften wir nur qualitativ mittels Rhodankalium. Wir fanden mit diesem höchst empfindlichen Reagens eine deutliche Reaktion, wie angesichts des sehr kleinen Eisengehaltes unserer Materialien und der bekannten Eigenheit dieser Verunreinigung, aus der Schmelze in das Metall überzugehen, nicht verwundern kann. Aber die Menge war zweifellos prozentisch eine ganz ungemein geringe. Zum Vergleich prüften wir das Metall von Versuch III, zu dessen Bereitung der eisenreichere natürliche Kryolith verwandt worden war, und überzeugten uns, dass es viel reicher an Eisen war. Die Verunreinigung dieses Metalles durch Eisen verrät sich auch in seiner Sprödigkeit, die das Auswalzen hinderte. Ferner war dieses aus natürlichem Kryolith dargestellte Aluminium auf den Bruchflächen von gröberer Textur und dunklerer Farbe als das andere.

Zur Prüfung auf Natrium lösten wir 1 g des Metalles in siedendem Quecksilber, versetzten dann die Masse mit Wasser und untersuchten ihre Alkalität, nachdem sie zwei Tage mit Wasser unter häufigem Schütteln in Berührung gewesen und das Aluminium dadurch in Thonerde übergegangen war. Es erwies sich, dass in dem Wasser, welches das Alkali der Masse aufgenommen haben musste, Phenolphtaleïn nicht mehr gerötet und Methylorange nicht mehr gelb gefärbt wurde, nachdem 0,1 ccm $^1/_{10}$ n. HCl zugesetzt war. $^1/_{10}$ ccm 0,1 n. HCl entspricht 0,23 mg Natrium, und das Metall enthielt sonach sicher weniger als 0,23 pro Mille Natrium.

Kohlenstoff und Silicium bestimmten wir quantitativ. Zunächst wendeten wir zur Kohlenstoffbestimmung die „Leitmethode zur Bestimmung von Eisen" (nach Ledebur[1]) ohne Zusatz von Kupfersalzen) an, indem wir 2,0165 g des Metalles mit Chromsäure-Schwefelsäure nach diesem bekannten Verfahren oxydierten. Wir erhielten indessen keine Spur Kohlensäure, aber es erwies sich, dass die Chromsäure-Schwefelsäuremischung das Metall nicht völlig gelöst, sondern einen geringen, schwarzen, pulvrigen Rückstand hinterlassen hatte, der beim nachträglichen Filtrieren der verdünnten Oxydationslösung auf dem Filter blieb. Es erschien möglich, dass dieser kleine Mengen sehr schwer oxydabler Kohle enthielt, und es erwies sich diese Vermutung in der That als richtig. Als wir nämlich nach Moissans Methode eine Kohlenstoffbestimmung ausführten, erhielten wir:

$$2{,}8375 \text{ g } Al \text{ gaben } 0{,}0052 \text{ g } CO_2 = 0{,}05\ \% \ C.$$

Die Moissansche Methode besteht darin, dass das Aluminium mit Sublimat zersetzt, Quecksilbersalz und Salzsäure verjagt und die Kohle im Rückstand durch Elementaranalyse bestimmt wird. Wir benutzten statt des Sublimates Salzsäure. Da wir zuvor ermittelt hatten, dass Chromsäure-Schwefelsäuremischung keine Kohlensäure lieferte, so konnten wir gewiss sein, mit Salzsäure keine flüchtigen Kohlenwasserstoffe aus dem Metalle zu entbinden. Die gelöste und abgedampfte Masse befreiten wir im stark glühenden Verbrennungsrohr durch achtstündiges Erhitzen im Wasserstoffstrome von den letzten Anteilen Salzsäure, legten danach Kupferoxyd vor und verbrannten im Sauerstoff.

Wenn wir auf diese Weise 0,05 % Kohlenstoff fanden, welcher sich der Bestimmung nach

1) Bd. I. 1888, 705.
2) Bd. II. 1895, 204.

1) Ledebur, Leitfaden für Eisenhüttenlaboratorien 1900, 5. Aufl., S. 64. Braunschweig.

der Chromsäure-Methode entzog, so weist dies deutlich darauf hin, dass der Kohlenstoff nicht als Carbid, sondern als mechanischer Einschluss zugegen war. Wir merkten zuvor an, dass die Schmelze einen merklichen Anteil von Graphit enthält, der aus dem Material des Tiegels und der Anode stammt. Es ist sehr erklärlich, dass kleine Mengen davon nebst anderen Schmelzflussanteilen als Einschlüsse in das Metall geraten. Durch das Umschmelzen desselben werden sie grösstenteils, aber nicht völlig abgesondert.

Zur Siliciumbestimmung gingen wir genau nach Moissan vor. Wir lösten das Metall in Salzsäure, schlossen einen kleinen verbleibenden dunklen Rückstand mit Soda auf, säuerten den Aufschluss an und vereinigten die Lösungen. Diese Flüssigkeitsmasse wurde auf dem Wasserbade eingetrocknet und auf 125° erhitzt. Moissan schreibt vor, danach mit verdünnter heisser Salzsäure die Thonerde wegzulösen. Wir fanden dies so schwierig, dass wir, nachdem die Hauptmenge der Thonerde mit Salzsäure weggelöst war, den Rückstand nochmals mit Soda aufschlossen, mit Säure zersetzten und das Eindampfen, Trocknen und Ausziehen mit Salzsäure — nunmehr mit befriedigendem Erfolg — wiederholten. Wir fanden:

3,5155 g Al gaben 0,0026 g SiO_2 = 0,034 % Si.

Das erzeugte Metall ist also, nach mechanischen wie nach chemischen Kriterien beurteilt, ein sehr reines.

§ 8. Ergebnisse.

Die Darstellung eines reinen Aluminiums aus Kryolith-Fluoraluminium und Thonerde lässt sich mit 7 bis 10 Volt und 300 bis 400 Amp. bei einer Kathodenstromdichte von rund 3 Amp/qcm in einem Kohletiegel mit Kohleanoden leicht bewerkstelligen.

Für die Eigenschaften des Metalles ist es höchst wichtig, reine Ausgangsstoffe zu benutzen.

Die Elektrolyse verläuft so ruhig und gleichmässig wie eine elektroanalytische Metallfällung, wenn man die Dimensionen des Bades und der Elektroden richtig wählt und durch eine Feinführung der Anode dafür sorgt, dass dieselbe im Fortgang der Elektrolyse nach Bedarf ruhig und systematisch gehoben werden kann.

Der Elektrolyt, aus welchem wir mit dem Strom das reine Metall abschieden, bestand in der Fällungszone in runden Ziffern aus 1/3 Fluornatrium, 1/3 Fluoraluminium und 1/3 Thonerde.

Der hohe Gehalt an Fluoraluminium begünstigt die Elektrolyse, weil er das Bad leichter flüssig macht.

Die Badtemperatur ist helle Rotglut.

Nach unseren Ergebnissen sind wir der Ansicht, dass die allmähliche Vervollkommnung in den Erzeugnissen der elektrochemischen Aluminiumdarstellung, welche im letzten Decennium stattgefunden hat, nicht geheimen Abänderungen des elektrolytischen Prozesses, sondern der Benutzung reiner Materialien und aschenarmer Anoden zuzuschreiben ist.

Wir betrachten diese Versuche nicht als abgeschlossen. Wenn es thunlich ist, sollen sie in unserem Institute in erweitertem Umfange fortgesetzt werden.

(Eingegangen: 3. Dezember.)

REPERTORIUM.

NEUERUNGEN AUF DEM GEBIETE DER ELEKTROLYTISCHEN OBERFLÄCHENBEHANDLUNG, GALVANOPLASTIK UND VERWANDTES.

II.

Entzinnung von Weissblechabfällen. Von den in der Litteratur empfohlenen Verfahren sind nur zwei, das Schwefelsäureverfahren und das Stannatverfahren, vorwiegend aber das letztere, in der Praxis gebräuchlich. Borchers hat beide Methoden studiert und wertvolle Hinweise, namentlich für die Ausführung des Stannatverfahrens[1]), gegeben. Den Praktiker werden noch folgende Daten interessieren, für deren Mitteilung wir einerseits Herrn Oberingenieur Engelhardt in Wien zu Danke verpflichtet sind; anderseits verdanken wir auch Herrn

1) Elektrometallurgie, 2. Aufl., 304, Haber, Grundriss 337.

Dr. Hans Goldschmidt aus Essen einige Anregungen. Herr Dr. Goldschmidt ist der Inhaber der grössten und ältesten Entzinnungsanstalt, und er war der Erste, der ein brauchbares Verfahren in grossem Maassstabe in die Praxis eingeführt hat.

1. Saures Verfahren. Engelhardt erhielt in Säure von 14^{0}B. aus Weissblech mit 4% Zinn [1]) eine Stromausbeute, bezogen auf Zinn, von 61,5%. Bezogen auf Eisen, von welchem natürlich auch ein Teil in Lösung geht, betrug die Stromausbeute ebenfalls etwa 60%, so dass etwa 20% auf das Konto rein chemischer Lösung zu setzen sind.

2. Stannatverfahren. Der von Borchers empfohlene und unentbehrliche Kochsalzzusatz [2]) wird nach Engelhardt vorteilhaft so bemessen, dass man eine zehnprozentige Natronlauge mit 5% Kochsalz zur Anwendung bringt. Die Versuche zeigten, dass bei wesentlich höherem Kochsalzgehalt zu viel Eisen in Lösung ging. Auch eine fünfprozentige Lauge mit 5% Kochsalzzusatz ist gut verwendbar. Die Stromausbeute, welche hier wie dort in ausgiebigstem Maasse von der Stromdichte abhängt, ist, auf Zinn berechnet, hier etwas besser, als bei dem sauren Verfahren, nämlich 65 bis 70%.

Nach längerem Gebrauche wird die Lauge sehr verunreinigt und so ferritreich, dass man sie erneuern muss. Man verarbeitet sie dann auf rein chemischem Wege, eventuell auch elektrolytisch mit unlöslichen Anoden auf Zinn. Die Aufarbeitung gilt aber als äusserst schwierig, und mehrere Unternehmungen sollen an dieser Klippe gescheitert sein.

Für die Entzinnungsfabriken ist die schwammige Form, in welcher das Zinn bei der elektrolytischen Gewinnung erscheint, sehr störend, da das Produkt nur zum geringen Teile auf Präpariersalz verarbeitet wird, und es bedarf besonderer Erfahrung und Einrichtungen, um es in mehr oder minder kompakte Form überzuführen [3]). Ferner ist das Zinn aus Stannatlösung durchaus nicht rein, sondern muss selbstverständlich, und zwar hüttenmännisch, raffiniert werden.

Was das Zusammenschmelzen des Schwammes anbelangt, so giebt Borchers an [4]), dass dies ohne Mühe zu erreichen sei; wir können aber nur bestätigen, was Borchers selbst anführt, dass trotzdem das Einschmelzen vielen ausserordentliche Schwierigkeiten bereitet. Preto [1]) presst das nach dem Auflösen der Weissblechabfälle in Salzsäure durch Zink wieder ausgefällte, getrocknete Zinnpulver in Brickettform und schmilzt es in einem Reverberierofen bei 250 bis 300^0 C. zusammen. Puscher [2]) konnte das beim Eintauchen von Zinkblech in Zinnchlorürlösung pulverförmig sich abscheidende Zinn ohne weiteres durch Erwärmen schmelzen und Zinkgegenstände auf diese Art verzinnen (hier wirkt das noch anhaftende Chlorzink als Lötmittel). Ueberhaupt ist das aus saurer Lösung ausgefällte Zinn sehr viel leichter einzuschmelzen, als das aus alkalischer Lösung gewonnene, und deshalb mögen die mit saurem Elektrolyt arbeitenden Verfahren Existenzberechtigung haben. Theoretisch spricht für sie noch der Umstand, dass man in der niedrigeren Oxydationsstufe elektrolysiert, wobei also mit einer Ampèrestunde doppelt soviel Zinn niedergeschlagen wird, als nach dem Stannatverfahren.

Empfehlenswert scheint es zu sein, den Schwamm hydraulisch und heiss zu pressen, wobei man schon ein kompaktes Produkt erhält, und ihn dann unter Kolophonium und Stearinpech, oder in einer Petroleumdampfatmosphäre, zu schmelzen. Uebrigens ist die Möglichkeit der (in kleinem Maassstabe seit langem ausgeübten) elektrolytischen Abscheidung kompakten Metalles in technischen Quantitäten keineswegs ausgeschlossen. Engelhardt [3]) hat aus heissen Plumbatlösungen sehr schöne, dichte Niederschläge kompakten Bleies in grossem Maassstabe erhalten, und es ist zu erwarten, dass analog die Abscheidung kompakten Zinnes aus heissen, verdünnten Stannatlaugen gelingt. Dieses Verfahren scheint auch im grossen ausgeführt zu werden. Burghardt [4]) behauptet z. B., aus 60^0 heissen Stannatlösungen Zinn als silberweisses Metall ausgeschieden zu haben. Wir wollen auch erwähnen, dass es gelungen ist, in Eisenschalen, deren Boden stellenweise überhitzt wurde, unter Verwendung von kochender, konzentrierter Natronlauge als Elektrolyt, bei Stromdurchgang (Weissblechanode) das kathodisch abgeschiedene Zinn als geschmolzenes, sehr reines Metall zu erhalten. — In der Galvanotechnik sind, wie schon erwähnt, Zinnbäder, welche schöne Resultate, d. h. blankes Metall geben, seit langer Zeit gebräuchlich, z. B. das Pfanhausersche Bad, vierprozentige Pinksalzlösung, oder Lösungen von Zinnsalz und phosphorsaurem Natrium oder Zinnchlorür-Cyankaliumbäder [5]).

1) Der Zinngehalt von Weissblech schwankt in der Regel zwischen 2 und 3%.

2) Auch andere Alkalisalze sollen als Zusatz Anwendung finden.

3) Die Fabrikanten achten darauf, schon bei der Elektrolyse einen möglichst dichten Schwamm zu erhalten, um die Gefahr eines Kurzschlusses, welcher bei lockerem Schwamm leicht eintreten kann, zu vermindern. Vergl. w. u. bei Meyer.

4) a. a. O. 305.

1) Engl. Patent Nr. 17594 von 1900.

2) Stockmeyer, Handbuch der Galvanostegie 128.

3) Vergl. auch Stockmeyer, Handbuch 119.

4) D. R.-P. Nr. 49628 vom 22. 5. 89.

5) Steinach & Buchner, Die galvanischen Metallniederschläge, 1890, 145.

Wem Gelegenheit geboten wurde, einen Blick in die Organisation der in Deutschland bestehenden Entzinnungsanstalten [1]) zu werfen, der wird übrigens begreifen, dass neu entstehende, derartige Unternehmungen trotz oft gut ausgearbeiteter Verfahren, nicht konkurrenzfähig sind und zu Grunde gehen müssen, weil das für den Betrieb wichtigste Moment, die Beschaffung des sehr zerstreuten Materiales, die allergrössten Schwierigkeiten bietet und von den bestehenden Fabriken gewissermaassen monopolisiert ist. — In letzter Zeit ist in Pfaffstätten bei Wien eine elektrolytische Entzinnungsanstalt in Betrieb gesetzt worden. Das Produkt ist ein kompaktes, sehr reines Metall.

I. Apparatur. Matthews und Davies: **„Verbesserungen an elektrolytischen Apparaten“** [2]). In einem als Kathode dienenden Eisenreservoir *R* (Längsschnitt Fig. 5, Oberansicht Fig. 6) ist ein aus perforierten Steingutplatten zusammengesetztes Siebgefäss *S* mit rundem Boden *B* eingesetzt. Eine aus nichtleitendem Material hergestellte Trommel *T*, welche mit beinahe bis zum Boden *B* herabreichenden Zapfen *Z* versehen ist, wird in dem Siebgefäss um die in Lagern *L* gleitende Welle *W* in langsame Drehung versetzt. Das Reservoir *R* wird mit einem alkalischen Elektrolyten angefüllt. Die Weissblechabfälle werden bei *E* zugeführt, von den Zapfen der im Sinne des Uhrzeigers sich drehenden Trommel mitgenommen, dabei durcheinandergemengt und auf ihrem Wege von *E* nach *F* entzinnt. Sie bilden also, wie ersichtlich, einen langgestreckten, zusammenhängenden Haufen. Die Herstellung einer guten Stromzuführung zu ihm bietet keine Schwierigkeiten, zumal die leitende Verbindung in oder vor dem Einfülltrichter *E* mit dem noch unbenetzten Material aufrecht erhalten werden kann. — Der Apparat macht nach der konstruktiven Seite hin einen ganz guten Eindruck. Man darf aber nicht vergessen, dass das Material ausserordentlich sperrig ist, und es wird sehr schwierig sein, die Metallschnitzel in ununterbrochener Bewegung zu erhalten, da sich leicht einige Späne in den Spalten zwischen den Platten des runden Bodens festsetzen können und dann den Weitertransport des Materials verhindern.

1) In der grössten, bereits eingangs erwähnten Anstalt von Herrn Dr. Goldschmidt in Essen werden täglich 50 bis 60 Tonnen Weissblechabfälle verarbeitet.

2) Engl. Patent Nr. 21533 von 1900.

Becker [1]), **Anodenträger für die elektrolytische Behandlung von Metallabfällen.** Er bringt diese in einen Behälter aus nichtleitendem

Fig. 5.

Fig. 6.

Fig. 7.

Material, welcher nach oben offen und an den Seitenwänden durchlocht ist. Die eine Wand kann behufs leichter Entleerung des Kastens aufgeklappt werden (Fig. 7). Der „Stromverteiler“,

1) D. R.-P. Nr. 118249 vom 8. 10. 99, Engl. Patent Nr. 3524 von 1900.

welcher die leitende Verbindung mit der Anode vermittelt, besteht aus einer Platte oder einem Stabe, an welchem sich eine Anzahl leitender, unten zugespitzter Stäbe befinden. Diese Vorrichtung wird in die Abfälle eingesenkt, so dass letztere überall eine innige Berührung mit ihr erhalten. Der gefüllte Anodenkasten wird, wie üblich, in den Elektrolyten zwischen Eisenblechkathoden eingesenkt.

Ueber den chemischen Teil des Verfahrens von Colemann und Cruishank hat Borchers

Fig. 8.

Fig. 9.

schon berichtet[1]). Cruishank beschreibt jetzt auch seine **Vorrichtung zur Wiedergewinnung von Zinn und Zink aus verzinnten und verzinkten Metallabfällen auf elektrolytischem Wege**[2]). Sie ist gekennzeichnet durch eine Anzahl drehbarer Anodentrommeln *k* (Längsschnitt Fig. 8, Querschnitt Fig. 9), die auf der Peripherie einer grösseren, ebenfalls drehbaren, in den Elektrolyten eintauchenden Trommel *d* gelagert sind. An den inneren Wänden des kastenförmigen Behälters *a* sind Lager *b* für die Zapfen *c* der spulenförmigen Trommel *d* befestigt. Die beiden Scheiben *e* dieser Trommel sind mit je sechs Zapfenlagern *f* versehen. Konzentrisch zur Trommel *d* liegen zwei Reibungsbahnen *g*, welche an Querstangen *h* befestigt sind, die ihrerseits durch Blöcke *i* und *j* isoliert gehalten werden. Die Anodentrommeln *k*, in welchen sich die Abfälle befinden, sind in üblicher Weise mit Füll- und Entleerungsvorrichtungen versehen. An den Enden der Trommeln sind Metallringe *l* befestigt, welche auf den Bahnen *g* rollen und somit durch Reibung die Trommeln in Umdrehung versetzen. Diese Metallringe vermitteln auch die elektrische Verbindung mit den die Anoden bildenden Abfällen in den Trommeln *k*, welche Verbindung durch Metallansätze *m* und Stangen *n*, die an den Ringen *l* befestigt sind, hergestellt wird. Unterhalb der Zapfen *o* der Trommel *k* befinden sich Federn *p*, durch deren Druck die Ringe *l* mit den Bahnen *g* dauernd in Berührung gehalten werden. Letztere bilden einen Teil eines Kreises, d. h. sie sind oben offen, so dass die Trommeln, welche sich in diesem offenen Teile befinden, herausgenommen und ausgewechselt werden können.

1) Jahrbuch **7**, 388, Engl. Patent Nr. 15402 von 99.
2) D. R.-P. Nr. 119986 vom 18. 5. 00.

Neue Verfahren[1]). Leider bietet kaum eines der im folgenden referierten Patente etwas wesentlich Neues. Im Interesse der Vollständigkeit geben wir trotzdem eine kurze Inhaltsangabe derselben, verzichten jedoch auf eine erschöpfende Kritik der oft recht groben Irrtümer, um die Geduld des Lesers auf keine zu harte Probe zu stellen. Meyer, **Verfahren zur Gewinnung von Zinn aus Weissblechabfällen**[2]). Die Abfälle werden in verdünnter Salzsäure (2 Teile Wasser, 1 Teil „Säure") mit hoher Stromdichte[3]) anodisch behandelt. Das Zinn setzt sich dabei in Form eines dichten Schwammes auf den Kathoden ab. Der Strom wird in dem Augenblicke unterbrochen, in welchem an den Abfällen

1) Rein chemisch ist das eingangs erwähnte, technisch unbrauchbare Verfahren von Preto und ein solches von Hemmingway (Engl. Patent Nr. 8133 von 1900). Letzterer behandelt die Abfälle mit Ferrisulfatlösung, wobei der Zinnbelag unter teilweiser Lösung des Schwarzbleches in Zinnhydroxyd übergeht (Eisenchlorid wirkt ähnlich). Man kann auch saure Ferrisulfatlösungen verwenden und das Zinn aus der Lösung dann durch bekannte Mittel niederschlagen. — Das ist die alte Methode von Garcia (Engl. Patent Nr. 18726 von 1890; Amerik. Patent Nr. 480920), nach welcher vor ungefähr zehn Jahren eine grosse Fabrik in London arbeitete, die nach erheblichen, auf der technischen Unzulänglichkeit des Verfahrens beruhenden Verlusten den Betrieb einstellte.

2) Amerikan. Patent Nr. 660116.

3) Vergl. hierzu die treffenden Bemerkungen von Borchers im Jahrbuch **7**, 388.

eine starke Gasentwicklung auftritt, das Zeichen für den Beginn der vermehrten Auflösung des Eisens. Das gewissenhafte Einhalten der genannten Säurekonzentration ist angeblich von grosser Bedeutung. — Dass bei diesem, wie überhaupt bei den sauren Verfahren, die Lösung sich sehr rasch mit Eisen anreichert und bald erneuert werden muss, wird jeder zugeben, der sich einmal mit der Analyse von Weissblech beschäftigt hat. Ob man Weissblech als Anode oder rein chemisch in Säure löst, immer muss man, um sicher zu sein, dass alles Zinn in Lösung gegangen ist, das Blechstück vollständig auflösen. Der reine, zuerst verschwindende Zinnbelag geht nämlich ganz schön und leicht fort, die darunter befindliche Zinn-Eisenlegierung ist aber schwer, und zwar schwerer als Eisen selbst, löslich. Man ist deshalb, auch wenn das Blechstück schon ganz schwarz geworden ist, nicht berechtigt, anzunehmen, dass alles Zinn entfernt sei. Dieser Umstand ist also für die Beurteilung von Meyers Verfahren maassgebend. Entweder bringt er nicht alles Zinn herunter, oder er verschmiert den Elektrolyten mit Eisen.

Fig. 10.

Ueberdies ist zu bedenken, dass die Abfälle in Gestalt grosser Pakete in das Bad eingebracht werden. Dann wird, wenn einmal das in den äusseren Schichten der Anode enthaltene Zinn in Lösung gegangen ist, an derselben Stelle auch das Eisen rapid sich lösen, ehe die Entzinnung der inneren Schichten nur begonnen hat. — Die Apparatur Meyers ist im Längsschnitt in Fig. 10 wiedergegeben. Sie ist nicht allzu imponierend. In einem grossen Holzbottich stehen die die Abfälle enthaltenden Siebtröge A, zwischen ihnen die Kathodenbleche K. Der Elektrolyt wird durch zwei turbinenartig wirkende Vorrichtungen T in Strömung versetzt. V ist eine, die richtige Teilung des Flüssigkeitsstromes unterstützende Vorrichtung. Stromdichte, Temperatur, Zusammensetzung des Elektrolyten und Flüssigkeitsströmung müssen so gewählt werden, dass der Kathodenschwamm sich so dicht als möglich absetze. Wenn auf all das keine gehörige Rücksicht genommen wird, so müssen die Kathoden wenigstens so angebracht sein, dass die drohende Gefahr der Zinnschwammkurzschlüsse zwischen den Elektroden hintangehalten wird. Das ist bei Meyers Anordnung nicht der Fall, wie ein Blick auf die Apparatur ergiebt.

Nach Quintaine[1]) arbeiten die in Vorschlag gebrachten Bäder nicht in wünschenswerter Weise, weil alle Zinnsalze, z. B. die Chlorzinn-Chlorammoniumbäder Niederschläge bilden, welche das elektrolytische Arbeiten durch Erhöhung des Widerstandes erschweren. Sein **Verfahren zur elektrolytischen Ausfällung von Zinn in chemisch reinem Zustande** soll ein ganz klares Bad geben. Er benutzt eine Lösung von saurem Zinnsulfat in 10 bis 20 Teilen Wasser, welche in der Kochhitze durch Zusatz einer ziemlichen Menge eines Ammoniaksalzes „neutralisiert“ wird. Das so hergestellte Bad bleibt angeblich wasserhell, soll nur das Zinn lösen, dagegen Eisen, Kupfer u. s. w. nicht angreifen. (Diese Angabe ist irrig, wie man sich bei Wiederholung des Versuches überzeugen kann.) Das Bad kann heiss und kalt benutzt werden; der Strom muss „schwächer“ sein, als „der für die Elektrolyse des Kupfers dienende Strom“.

Bergsoe[2]), **Entzinnung von Weissblechabfällen.** Die Abfälle werden in einer Zinnlösung behandelt, die das Zinn nach der Gleichung $Sn R_4 + Sn = 2 Sn R_2$ löst. Die Lösung wird sodann behufs Abscheidung des gelösten Zinnes und Regenerierung des Lösungsmittels mit unlöslichen Anoden elektrolysiert. Der Elektrolyt wird dabei aus den Lösungsbottichen dem Bade zu- und kontinuierlich wieder zurückgeführt.

Kendall[3]) **Elektrolytische Behandlung von Weissblechabfällen.** Er benutzt Lösungen von Nitraten der Alkalien oder Erdalkalien als Elektrolyt und ist der festen Ueberzeugung, dass dabei fast alles Nitrat in Nitrit übergeht, welches nach Kendall in erster Linie für Düngzwecke Verwendung finden soll! Von Zeit zu Zeit muss also dem Bade frisches Nitrat zugeführt werden. Nebenbei wird auch etwas Ammoniak gebildet. Leider ist in dem Patente weder über das Verhältnis der Nitrit- zur Ammoniakausbeute, noch über den Ort der Nitritbildung etwas gesagt. Das Zinn geht angeblich in Oxyd über nach der Gleichung
$Sn + NaNO_3 + H_2O = SnO_2 + NaNO_2 + H_2$.
Gelangt etwas davon auf die Kathoden, so wird es dort zu Metall reduziert. Der Oxydschlamm soll metallurgisch weiter verarbeitet werden. Die Zahlenangaben beschränken sich darauf, dass man fünfprozentige „oder stärkere oder schwächere“ Nitratlösungen und 6 Volt (!) Badspannung anwenden soll, womit die Entzinnung (welcher Weissblechmengen?) in 30 Minuten gelingen soll.

1) D. R.-P. Nr. 118358 vom 18. 5. 00, Oesterr. Patent Nr. 4966 von 1901.
2) Engl. Patent Nr. 7026 von 1900.
3) Amerikan. Patent Nr. 656982.

Praktisch unbrauchbar ist auch das Verfahren von Gould zur **Wiedergewinnung von Zinn unter Produktion elektrischer Energie**[1]). Die Abfälle werden als Lösungselektrode eines Primärelementes mit durch Braunstein depolarisierten oder freien Kohlekathoden in Seewasser, Salzsole oder in einen „ähnlichen" Elektrolyten hineingebracht. Das Zinn geht und bleibt zum Teil in Lösung, ein Teil schlägt sich auf der Kathode nieder, ein kleiner Teil bleibt auf den Abfällen zurück. Um auch diesen zu entfernen, und um die restierenden Eisenblechschnitzel zinnfrei und somit marktfähig zu machen, wird nun durch das Primärelement unter Anwendung einer äusseren elektromotorischen Kraft, zu deren Erzeugung eine Serie anderer Primärlemente der erwähnten Art dient, Strom hindurchgeschickt.

Bor & Minet haben ein französisches Patent über den gleichen Gegenstand angemeldet. Dasselbe ist uns nicht zugänglich gewesen. —y.

1) Engl. Patent Nr. 15019 von 1901.

PATENTNACHRICHTEN

für die elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Vereinigte Staaten von Nordamerika.

Patenterteilungen.

Erteilt am 3. September 1901:

Kjellin, Elektrischer Ofen. Nr. 682088.

Grollet, Extraktion von Gold aus Erzen. Nr. 682061.

Hasenbach, Schwefelsäureanhydrid-Darstellung. Nr. 681698.

Spence, Darstellung von Titan-Verbindungen. Nr. 681855.

Am 10. September 1901:

Frank, Herstellung von fein verteilter Kohle. Nr. 682249.

Zuckerschwerdt, Herstellung von Cyaniden. Nr. 682311.

Mills, Elektrische Batterie. Nr. 682417.

Erie, Elektrischer Erhitzungsapparat. Nr. 682324.

Taylor, Erzkonzentrationsapparat. Nr. 682371.

Maquay, Primärbatterie. Nr. 682475.

Am 17. September 1901:

d'Arnoult, Akkumulator. Nr. 682899.

Thomson, Legierung aus Kupfer und Magnesium. Nr. 682891.

Roberts, Alkalihydrat durch Elektrolyse. Nr. 683000.

Pfleger, Cyaniddarstellung. Nr. 682741.

Splitdorf, Trockenbatterie. Nr. 682648.

Mc Elroy, Elektrischer Erhitzungsapparat. Nr. 682949.

Tumpelly, Elektrode. Nr. 682996.

Roberts, Erzkonzentrator. Nr. 682749.

Godbe, Auslaugen von Erzen. Nr. 682612.

Gasch, Gewinnung von eisen- und manganfreien Zinklösungen. Nr. 682794.

Am 24. September 1901:

Elliot & Kishner, Elektrolytische Produktion von Kathodenplatten. Nr. 683263.

Perry, Erzseparator. Nr. 683412.

Philipps, Gewinnung von Edelmetallen aus ihren Erzen. Nr. 683325.

Dumoulin, Schmelzofen. Nr. 683107.

Am 1. Oktober 1901:

Heymann, Darstellung von Essigsäureanhydrid. Nr. 683464.

Porter, Isolator für Batterieplatten. Nr. 683494.

Lancaster, Calciumcarbid. Nr. 683562.

Pictet, Trennung von Sauerstoff und Stickstoff aus Gemischen beider Gase. Nr. 683492.

Am 8. Oktober 1901:

Maxim, Darstellung von Calciumcarbid. Nr. 683962.

Mc Boy, Darstellung von Kathodenplatten. Nr. 684291.

Nernst und Glaser, Elektrischer Ofen. Nr. 684296.

Elliott und Kishner, Plattenisoliervorrichtung für elektrolytische Apparate. Nr. 684049.

Edison, Akkumulator. Nr. 684204 und 684205.

Lombard, Akkumulator. Nr. 684376.

Am 15. Oktober 1901:

Kaufmann, Akkumulatorplattenhalter. Nr. 684643.

— Akkumulatorplatte. Nr. 684642.

Porter, Elektrischer Erhitzungsapparat. Nr. 684459.

Küch, Verfahren zur elektrischen Verbindung von Platindrähten oder Blechen mit metallischen Körpern. Nr. 684695.

Merrill, Wiedergewinnung von Metallen aus Lösungen. Nr. 684578.

Lloyd, Akkumulator. Nr. 684698, 684699, 684700 und 684697.

Wachwitz, Schweissung von Aluminium. Nr. 684479.

Am 22. Oktober 1901:

Projahn, Darstellung von Alkalien und Aluminaten. Nr. 684864.

Craig, Reinigung von Alkalicyaniden. Nr. 684914.

Smith, Amalgamator. Nr. 685184.

Lehmann, Akkumulator. Nr. 684831.

Chapuy, Elektrische Batterie. Nr. 685101.

Gibbs, Elektrischer Ofen. Nr. 685042.

— Elektrisches Schmelzverfahren. Nr. 685043.

Palmer, Goldseparator. Nr. 685005.

Blackmoore, Reduktionsverfahren für Metalle. Nr. 685198.

Am 29. Oktober 1901:

Heidel, Batterie. Nr. 685278.

Fröhlich, Elektrischer Ofen. Nr. 685717.

Haas, elektrolytischer Zersetzungsapparat. Nr. 685274.

Mc Knight, Extraktion von Gold aus Erzen. Nr. 685691.

Parnell, Röstofen. Nr. 685344.

Hermite und Cooper, Thermoelektrische Batterie. Nr. 685471 und 685472.

Am 5. November 1901:

Lee, Amalgamator. Nr. 686231.

Bary, Eleutrischer Ofen. Nr. 685965.

Ricks, Akkumulator. Nr. 685797.

Klein, Erzkonzentrator. Nr. 686088.

Page, Magnetischer Erzscheider. Nr. 685938.

Bentley, Röstofen. Nr. 685903.

Reynolds, Direkte Gewinnung von Stahl aus Erzen. Nr. 686130.

Blackmoore, Darstellung von Schwefelsäureanhydrid. Nr. 686021 und 682022.

Am 12. November 1901:

Hoyt, Amalgamator. Nr. 686300.

Morley, Elektrischer Ofen. Nr. 686525.

Simon, Elektrischer Ofen. Nr. 686551.

Paget, Akkumulator. Nr. 686679.

Greenway, Magnetischer Scheider. Nr. 686402.

Macalpine, Acetylen-Mangan-Verbindung. Nr. 686663.

Dessolle, Apparat zum galvanischen Verkupfern. Nr. 686395.

Conley, Erzscheider. Nr. 686263.

GESCHÄFTLICHE MITTEILUNGEN.

Allgemeine Elektricitäts-Gesellschaft. Beschreibung der ersten mechanischen Schirmstoffweberei mit elektrischem Einzelantrieb. — Preisliste über Nernstlampen, Modell 1902, mit Abbildungen.

HOCHSCHUL- UND PERSONAL-NACHRICHTEN.

Bonn. Für Chemie habilitierte sich Dr. Pauli.

Charlottenburg. Den Privatdozenten Dr. Wolffenstein und Dr. Kühling ist das Prädikat „Professor“ verliehen worden. Dr. Jahnke habilitierte sich für Mathematik.

Innsbruck. Prof. Czermak erhielt das Ordinariat für Experimentalphysik.

Strassburg. Prof. Fittig (Chemie) tritt in den Ruhestand.

FRAGEKASTEN.

(Die einlaufenden Fragen werden anonym wiedergegeben. Die Antworten, anonym oder gezeichnet, sollen in der Regel nicht vor dem folgenden Hefte erscheinen, um einer allgemeinen Beteiligung dabei Zeit und Gelegenheit zu geben.)

Nr. 5. Wie heisst die Gesellschaft, welche das Stassanoverfahren in Italien ausbeutet oder angekauft hat?

Antwort 2.

Zur Beantwortung der Frage 2 führen wir folgende Analogie zwischen einem Akkumulator und einem mit festem $ZnSO_4$ angesetzten Daniell-Element durch:

$$\overset{\text{Plumbi-}}{+\,Pb}\left|\begin{matrix}PbO_2\\PbSO_4\end{matrix}\right|H_2SO_4\left|\underset{\text{fest}}{PbSO_4}\right|\overset{\text{Plumbo-}}{Pb\,-}$$

$$+\,Cu\;\begin{matrix}CuSO_4\\\underset{\text{fest}}{ZnSO_4}\end{matrix}\left|ZnSO_4\right|\underset{\text{fest}}{ZnSO_4}\left|Zn\,-\right.$$

Die positiven Elektroden sind ohne weiteres umkehrbar, im Daniell-Element für $Cu/Cu^{\cdot\cdot}$, im Akkumulator für $Pb/Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, wenn man in letzterem berücksichtigt, dass das Gleichgewicht $PbO_2 + 2H_2SO_4 \rightleftarrows Pb(SO_4)_2 + 2H_2O$ stets eine bestimmte Konzentration an Plumbi-Sulfat, resp. -Ionen erzeugt. Will man nun die negativen Elektroden für dieselben Ionen und dasselbe Metall als umkehrbar ansehen, so muss die $Cu^{\cdot\cdot}$-Konzentration x gesucht werden, die gegen Cu-Metall dieselbe Potentialdifferenz entwickelt, wie Zn-Metall gegen die gesättigte $ZnSO_4$-Lösung; denn dann kann man für die Elektrode $Zn/ZnSO_4$ (gesättigt) die damit gleich wirksame $Cu/Cu^{\cdot\cdot}$ (x) substituieren, welche beiden miteinander im Gleichgewicht stehen. Die gesuchte $Cu^{\cdot\cdot}$-Konzentration ist offenbar diejenige, die sich herstellt, wenn man überschüssiges Zn-Metall in eine $CuSO_4$-Lösung taucht: es werden dadurch bis auf einen ausserordentlich geringen Betrag x die $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen ausgefällt und Cu-Metall gebildet, so dass das so gebildete Gleichgewicht der Reaktion $Zn + Cu^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Cu + Zn^{\cdot\cdot}$ ebensowohl als eine $Zn/Zn^{\cdot\cdot}$-, wie $Cu/Cu^{\cdot\cdot}$-Elektrode aufgefasst werden kann, und die — Elektrode dieses Daniell-Elements entspräche der negativen Blei-Elektrode des Akkumulators, die man auch entweder als Plumbo-$Pb/Pb^{\cdot\cdot}$-, oder als Plumbi-$Pb/Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Elektrode auffassen kann, indem man das Plumbo-Blei und Plumbi-Blei als verschiedene Metalle betrachtet.

Es würden sich also entsprechen im

	Daniell-Element	und	Akkumulator
+ Elektrode:	Kupfer		Plumbi-Blei
+ Depolarisator	$CuSO_4$-Bodenkörper	. . . .	PbO_2-Bodenkörper
	$ZnSO_4$-Bodenkörper	. . . .	$PbSO_4$-Bodenkörper
	↓		↓
— Depolarisator	$Zn^{\cdot\cdot}$ } und { $Cu^{\cdot\cdot}$ sehr verdünnt		$Pb^{\cdot\cdot}$ } und { $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ sehr verdünnt
— Elektrode	Zink } und { Cu		Plumbo-Blei } und { Plumbi-Blei.

Der Vergleich hinkt nur in dem Punkte, dass wir es im Daniell-Element mit zwei verschiedenen Metallen (Cu und Zn) zu thun haben, von denen das eine (Kupfer) bei beliebigen Konzentrationen der Ionen der beiden anderen stabil ist, während das entsprechende Plumbimetall nur in Gegenwart der Gleichgewichtskonzentration von Plumbi- und Plumbo-Ionen bestehen kann. So verlangt dies auch die Phasenregel, die bei gleicher Phasenzahl dem System mit einem weiteren Stoffe auch einen weiteren Freiheitsgrad (Konzentration) giebt. Die Auffassung der + Akkumulatorelektrode als einer reversiblen Elektrode von (Plumbi-) Bleimetall wäre also nur erlaubt, wenn die den beiden Bodenkörpern $PbSO_4$ und PbO_2 unter Mitwirkung der H_2SO_4 entspringenden Konzentrationen von $Pb^{\cdot\cdot}$ und $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ zufällig auch ihre Gleichgewichtskonzentrationen mit dem Bleimetall darstellten. Dies Gleichgewicht wäre nur für einen bestimmten Temperaturpunkt, nämlich den unbekannten Tripelpunkt der Phasen Pb, $PbSO_4$, PbO_2 wirklich vorhanden, während im allgemeinen die PbO_2-Elektrode mit Blei nichts weniger als im Gleichgewicht ist, wie der Akkumulatorvorgang ja aufs schlagendste lehrt.

Es ist also nicht angängig, wie Abels Rechnungen dies involvieren, entweder: die Superoxydelektrode als reversible Elektrode von Bleimetall zu behandeln, oder, falls sie als Superoxydmetall aufgefasst werden sollte, die Lösungstensionen dieses Metalls bezüglich Plumbi- und Plumbo-Ionen mit den entsprechenden Lösungstensionen der negativen Bleischwammelektrode zu identifizieren.

Die vorhin benutzte Fiktion eines Daniell-Elements, das so aufgebaut sei, als habe man einen homogenen, an $CuSO_4$ und $ZnSO_4$ gesättigten Elektrolyten benutzt, dessen $Cu^{\cdot\cdot}$-Konzentration am Zinkmetall sich unter Abscheidung von Kupfermetall auf einen bestimmten kleinen, dem Gleichgewicht entsprechenden Betrag von selbst eingestellt habe, sei benutzt, um noch einen Gedanken auszuführen, der die Theorie einer solchen reversiblen „Bimetall"-Elektrode ergänzen kann. Wir können uns nämlich dies Bimetallelement in zwei nebeneinander geschaltete Elemente zerlegt denken (vergl. Haber, 7, 446), die bei der Stromlieferung einerseits Zn in eine (gesättigte) $ZnSO_4$-, anderseits Cu in eine (sehr verdünnte) $CuSO_4$-Lösung hineinsenden, und können nun fragen, in welchem Verhältnis die Strombeiträge dieser beiden Elektroden zur Gesamtstromlieferung stehen. Offenbar ist der Beitrag der Cu-Elektrode ganz verschwindend gegen den der Zinkelektrode, wie sich leicht aus der Bedingung ableiten lässt, dass die Elektroden dauernd im Gleichgewicht untereinander bleiben müssen. Man sieht also, dass man hier den Anteil der $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen an der Stromlieferung so gut wie völlig vernachlässigen kann, und allgemein immer dann eine Ionenart als unwesentlich für den stromliefernden chemischen Prozess zu betrachten hat, wenn ihre Konzentration neben einer anderen gleichzeitig beteiligten Ionenart verschwindet.

Von diesem Gesichtspunkt aus liesse sich der Akkumulator vielleicht am rationellsten als ein Wasserstoffelement behandeln, bei dem der Wasserstoff am Bleischwamm unter einem sehr hohen, am Superoxyd unter einem sehr niedrigen Druck steht, während die $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration im Elektrolyten die der Schwefelsäure entsprechenden grossen Beträge besitzt.

R. A.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Hauptversammlung 1902.

Der Vorstand hat beschlossen, die Hauptversammlung 1902 in Würzburg, und zwar unmittelbar vor Pfingsten, am 14. bis 16. Mai, abzuhalten.

Anmeldungen zu Vorträgen werden schon jetzt erbeten.

Anträge zur Tagesordnung der Hauptversammlung sind satzungsgemäss acht Wochen vorher, also spätestens am 19. März, dem Vorstande schriftlich zu übermitteln.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit, und zwar nach dem Auslande unter Kreuzband, nach dem Inlande ohne solches, wie bei Tageszeitungen. Die Nachlieferung fehlender Nummern ist deshalb im Inlande möglichst bald bei der Bestell-Postanstalt nachzusuchen, ebenso ist diese — wie auch die Geschäftsstelle — von Adressenänderungen zu benachrichtigen. Etwaige weitere Mitteilungen über fehlende Hefte, insbesondere vom Auslande, sind an die Geschäftsstelle zu richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 826. Perkin, Mollwo F., Dr., London S. E., 103 Borough Road.

„ 827. Kasperowicz, K., physikal. Institut der Universität Freiburg (Schweiz).

„ 828. Mocelewski, physikal. Institut d. Universität Freiburg (Schweiz).

„ 829. Dommerque, Ingenieur der Firma Triebelhorn, Olten (Schweiz).

Ausgetreten.

Nr. 177. Kunze. | Nr. 423. Kronstein.
„ 334. Weber. | „ 562. Geinoz.
„ 349. Venobles. | „ 580. Engelen.
„ 382. Jannetaz. | „ 786. Dammen.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Herausgegeben von der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft,

unter Leitung von

Prof. Dr. R. ABEGG-Breslau.

Verlag von WILHELM KNAPP in Halle a. S.

Nr. 3. 16. Januar 1902. VIII. Jahrgang.

Die Zeitschrift für Elektrochemie erscheint wöchentlich einmal an jedem Donnerstag im monatlichen Umfang von etwa 6 Bogen. Das Abonnement kostet vierteljährlich Mk. 4,—. Für Mitglieder der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft kostenfrei. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post (Post-Zeitungs-Katalog Nr. 8485), sowie die Verlagsbuchhandlung von Wilhelm Knapp in Halle a. S., Mühlweg 19, entgegen; Inserate werden für die dreigespaltene Petitzeile mit 30 Pfg. berechnet. Bei Wiederholungen tritt Ermässigung ein.

Die Adresse der Redaktion für Manuskripte u. s. w. ist: Professor Dr. R. Abegg, Breslau, Kaiser Wilheimstrasse 70. Alle **geschäftlichen Zusendungen** werden an Herrn Privatdozent Dr. H. Danneel, Aachen, Theresienstrasse 19, erbeten. Von Originalarbeiten werden, wenn andere Wünsche **auf den Manuskripten** oder **Korrekturbogen** nicht geäussert werden, den Herren Autoren 25 Sonderabdrücke zugestellt.

Inhalt des dritten Heftes.

Namen- und Sach-Register.

(Fortsetzung umseitig.)

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 3. 16. Januar 1902. VIII. Jahrgang.

ZINNSCHWAMM UND ZINNKRYSTALL DURCH ELEKTROLYSE.

Von Dr. *W. Pfanhauser* jr.

Es wurden bereits vielfach Versuche angestellt, auf elektrolytischem Wege Zinn aus wässeriger Lösung in zusammenhängender Form, und namentlich in dickeren Schichten, abzuscheiden, da sich auf viele Objekte aus verschiedenen Gründen die Verzinnung im geschmolzenen metallischen Zinn als undurchführbar oder doch zum mindestens als zu umständlich und damit als zu kostspielig erwies. Vor allem kommen hierbei Objekte in Betracht, welche infolge der grossen Ausdehnung die Anwendung geschmolzenen Zinnes ausscheiden, in zweiter Linie solche, welche die aus geschmolzenem Zinn resultierende starke Zinnschicht nicht vertrugen, weil dadurch feinere Teile, wie Gelenke und ähnliches, verklebt wurden. Die Verzinnung auf nassem Wege begegnete aber insofern grossen Schwierigkeiten, als sich bei längerer Einhängedauer an den zu verzinnenden Objekten Schwammbildung bemerkbar machte, die das Gefüge als zu locker charakterisieren musste, stärkere Niederschläge demnach aus diesem Grunde ausgeschlossen erschienen.

Es war gewiss interessant, die Umstände festzulegen, unter welchen eine Schwammbildung vermieden oder doch eine Abscheidungsform gefunden werden konnte, welche den Bedürfnissen entspricht. Nachstehend gebe ich meine Versuche bekannt, welche zu dem am Schlusse angeführten Abscheidungsbedingungen führten. Ich elektrolysierte anfänglich das bekannte, von Roseleur angegebene Zinnbad, welches im wesentlichen aus Zinnchlorür und pyrophosphorsaurem Natron besteht. Nach etwa 20 Minuten zeigte sich aber stets, selbst bei der angegebenen geeignetsten Stromdichte von 0,2 Amp.[1]) pro Quadratdecimeter, Zinnschwamm, und ich konnte auch bei Vermehrung der Konzentration auf das Zehnfache keine nennenswerte Besserung konstatieren; auch die Temperatur der Lösung spielte keine Rolle, wiewohl in der Galvanostegie bei höherer Temperatur die Metallfällung glatter vor sich zu gehen pflegt. Durch Bewegung der Lösung zeigte sich insofern eine Besserung, als die Schwammbildung erst nach einer grösseren Ampèrestundenzahl, aber dennoch immer wieder eintrat.

Es ist nun bemerkenswert, dass die Zinnabscheidung immer dann aus der zur Stromlinienrichtung senkrechten Ebene gedrängt wurde, sobald ein Kation mit an die Kathode wandert, welches dort zur sekundären Bildung von Lösungen Anlass giebt, welche gemäss starker Dissociation die des Metallsalzes zurückdrängt. Es wandert dann in diesen Lösungen fast nur das Kation dieser stark dissociierten Lösung, und die Folge davon ist, dass das wandernde Kation, z. B. $K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$ u. s. w., bei seiner Entladung entweder zu wenig Metallionen vorfindet, die es vermöge des kleineren Kathodenpotentials derselben abzuscheiden hätte, und erfolgt unter diesen Bedingungen die Bildung der Verästelungen, die als Metallschwamm bekannt sind, indem nur die diffundierende Metallsalzlösung, für deren Weg der Schwamm der Weiser ist, eine Ausscheidungsmöglichkeit bot. Der andere Fall ist der, dass das Entladepotential des Wasserstoffes in der betreffenden Lösung entweder gleich oder höher ist, als das des abzuscheidenden Metallions, infolgedessen Wasserstoffentwicklung eintritt, neben Metallschwammbildung oder bei höheren Stromdichten überhaupt nur Wasserstoffentwicklung.

Ich untersuchte daher, von diesem Gesichtspunkte ausgehend, hochkonzentrierte Lösungen von Zinnchlorid und Zinnchlorür und fand, dass bei höheren Konzentrationen als 1 normal die Schwammbildung verschwindet, allerdings erst bei kleineren Stromdichten ganz, während bei solchen über 1 Ampère pro Quadratdecimeter Bildung von krystallisiertem Zinn eintrat. Die Abhängigkeit der Zinnkrystallbildung von der angewandten Stromdichte ist durch die Kurve in Fig. 11 zum Ausdruck gebracht, die Ab-

1) Wilh. Pfanhauser, Elektroplattierung, 4. Auflage, 1900, S. 405.

hängigkeit des Eintrittes der Krystallbildung von der Anzahl der aufgewendeten Ampèrestunden in der Kurve Fig. 12.

ND_{100}	Eintritt der Krystallbildung nach Stunden	Aufgewendete Ampèrestundenzahl
4,00	0,25	1,00
2,00	0,60	1,20
1,00	1,25	1,25
0,50	2,50	1,25
0,25	6,00	1,50

ND_{100} Ampères

1 2 3 4 5 6 Stunden

Fig. 11.

Was die Krystallisation des Zinnes betrifft, so fand ich in einer Arbeit des Herrn Baron von Foullon über krystallisiertes Zinn interessante Notizen, die eine eigenartige Uebereinstimmung mit meinen Beobachtungen aufweisen.

ND_{100} Ampères

1 2 3 4 5 Amperestunden

Fig. 12.

Nach Mitteilungen des Herrn Baron H. von Foullon erhielt die K. K. geologische Reichsanstalt von der Verwaltung der Graupner Zinnwerke in Mariaschein aus Zinnschmelzöfen stammende Ofenbruchstücke mit Krystallen von Zinn. Es liegt ferner eine Arbeit von Dr. C. O. Trechmann[1]) vor, welche die Zinnkrystalle behandelt, die sich in Cornwaller Werken, teils in Höhlungen des sogen. hard heard, eines schlackigen, stark arsenhaltigen Materiales, das während einer gewissen Periode des Zinnschmelzens entsteht, in kurzer Zeit (wenige Minuten) gebildet hatten. Diese Krystalle sind dünne, sechsseitige Blättchen, die so aufgewachsen sind, dass nur vier Seiten ausgebildet sind, und die ebenso, wie ich dies bei meinen Versuchen konstatierte, das Aussehen einer quadratischen Krystallisation bieten. Zwei ebene Winkel messen $133^1/_2$ und 95^0. Zuweilen zeigten sich bei diesen Krystallen ebenso wie bei den bei der Elektrolyse entstehenden skelettartig entwickelte Gebilde, welche einem doppelzähnigen Kamme nicht unähnlich sind, aber immer in der gleichen Anordnung fast rechtwinkelig erscheinenden Aufbaues auftreten.

Die Messungen Trechmanns weisen auf eine dimorphe Form des Zinnes hin, die von Rammelsberg längst vermutet war. Die flächenreichen Krystalle gehören, nach genauen Messungen, dem rhombischen System an, gemäss:

$$a : b : c = 0,3874 : 1 : 0,3558.$$

Bemerkenswert ist, dass sich die Krystalle vorwiegend in zweierlei Grössen ablagern. Die einen, winzig kleinen, haben alle Dimensionen unter einem halben Millimeter. Bei diesen waltet die Ausdehnung nach einer Richtung vor, mit welcher sie von der Grundfläche emporragen. Diesen kleinen Kryställchen fehlt der Metallglanz, und sie erscheinen unter dem Mikroskop als deutlich lamellenartig angefressen. Offenbar sind dies Krystalle eines Krystallisationsvorganges, welchem kurz darauf ein Auflösungsprozess und eine abermalige Krystallisation folgte. Es liegt nun die Ansicht nahe, dass sowohl bei der Elektrolyse der Zinnsalzlösungen wie bei der Bildung der Krystalle im Ofen das Zinn zuerst aus einer höheren Oxydationsstufe ausgeschieden wurde, hierauf die Lösung, resp. Schmelze mit höherer Oxydationsstufe reduzierte und dabei teilweise wieder gelöst und abermals ausgeschieden wurde.

Die Krystalle zweiter Art, welche im allgemeinen die Eigenschaften des Zinnes haben, sind bedeutend grösser und durch hohen Metallglanz sowohl, wie durch ihre Form und die Art des Aufbaues und der Lagerung ausgezeichnet. Ihre Grösse sinkt nicht unter 2 mm für die Richtung der c-Axe und 1 mm nach der Richtung der a-Axe, nach der Axe b hingegen beträgt die Dimension nur ein Zehntel eines

1) Mineralog. Magazine u. s. w., **IV**, 1880, S. 186 bis 191. On a probably dimorphous form of Tin etc.

Millimeters. Die grössten Krystalle werden bis 10 mm lang, wobei manchmal eigenartige Verzerrungen vorkommen, die auch bei den aus der Schmelze erhaltenen Krystallen beobachtet wurden.

Was nun die näheren Umstände bei der Krystallbildung betrifft, so konnte ich finden, dass die grössten Krystallindividuen bei kleinen Stromdichten, speziell bei 0,5 Ampères auftraten. Die Badspannung war stets klein und überstieg nicht 0,2 Volt. Die grossen Krystalle entstanden stets vom Rande der Kathoden aus, wuchsen von den bereits erwähnten, sich zuerst bildenden doppelkammartigen Gebilden aus, um dann nach kurzer Zeit senkrecht nach abwärts umzubiegen, so dass die längere Axe parallel zur Kathodenfläche verlief. Viele der grösseren Krystalle zeigten den Beobachtungen Trechmanns analog eine breite Fläche.

Meine Ansicht geht nun dahin, dass auch bei der Krystallbildung in den angeführten Ofenbruchstücken eine E. M. K. thätig war, welche eine Zinnsalzschmelze zu elektrolysieren im stande war, was bei geschmolzenen Elektrolyten um so eher stattfinden kann, als der spezifische Badwiderstand sehr klein ist, die E. M. K. daher auch gering sein konnte.

Es tritt demnach Schwammbildung dann ein, wenn Zinnsalzlösungen in die die Kathode umgebende, an primär gebildeten, stark dissociierenden Salzlösungen konzentrierte Schicht eindiffundieren und damit der Metallabscheidung nur dünne Kanäle zur Verfügung stehen, in denen sich Metallsalz zur Reduktion durch primär entladene Kationen vorfindet. Die Diffusionswege stellen somit das Bild für die Schwammbildung, d. h. deren Verästelungen vor. Diese Schwammbildung wird begreiflicherweise durch die Bewegung des Bades oder der Kathoden vermindert.

Deutliche Krystallbildung hingegen tritt ein, wenn der Elektrolyt frei ist von Kationen solcher Leitsalze, welche im stande wären, Alkalihydroxyde und ähnliches zu bilden, und die Krystalle sind um so besser ausgebildet, je kleiner das Kathodenpotential ist.

Die Zinnabscheidung in dickeren Schichten ist also nur möglich bei Anwendung hoch konzentrierter Zinnsalzlösungen, welche keine Kationen enthalten, die stark dissociierende Lösungen um die Kathode bilden können. Es muss ferner dafür gesorgt werden, dass stets genügend Zinnionen, resp. Zinnsalz in der Umgebung der Kathode sich befinden, und es wird schon aus diesem Grunde die Anwendung kleiner Stromdichten und die gleichzeitige Badbewegung eine Grundbedingung.

(Eingegangen: 21. Dezember.)

EIN EINFACHER FLÜSSIGKEITSWIDERSTAND ZUM LABORATORIUMSGEBRAUCH.

Von *R. Abegg*.

Für die kontinuierliche Reduktion hoher Spannungen bei Benutzung schwacher Ströme (siehe diese Zeitschrift 7, 618) hat sich im hiesigen Laboratorium der umstehend abgebildete einfache Flüssigkeitswiderstand sehr praktisch erwiesen, der vielleicht auch anderweitig nützlich werden kann und deshalb kurz beschrieben sei.

Die Konstruktion geht ohne weitere Angaben aus der Fig. 13 hervor. Die Stellung der Elektroden E_1 E_2 in zwei Rohren, statt übereinander in einem, bezweckt, das Eindringen von elektrolytisch erzeugten Gasblasen in den durch den Glasstab verengten Teil des Regulierrohres zu verhüten.

Der wesentlichste Teil des Widerstandes zwischen den Elektroden wird durch das Stück von W_1 bis W_2 des Regulierrohres repräsentiert, wo der Flüssigkeitsquerschnitt durch den hineinragenden Glasstab verengt wird. Der Glasstab ist in einer lose aufliegenden Korkscheibe *K* mit sanfter Reibung verschiebbar befestigt. Der Grad der Verengung des Rohrs kann mit der Stärke des Glasstabs veränderlich gewählt werden. Ein

dünner Glasstab gestattet sehr feine Regulierung in geringem Umfang, ein sehr dicker grobe Regulierung in sehr grossem Umfang. Wünscht man beides zu vereinigen, so kann man an das E_2-Elektrodenrohr mittels *T*-Verbindung zwei gleiche Regulierrohre ansetzen, von denen das eine mit einem dicken, das andere mit einem dünnen Glasstab montiert wird. Man benutzt dann die E_1-Elektroden der beiden Regulierrohre in Parallelschaltung, führt die grobe Regulierung mit dem dicken, die feine mit dem dünnen Glasstab aus. Um den Elektrolyten den gewünschten Stromverhältnissen anzupassen, hat man die Wahl desselben und seiner Konzentration zur Verfügung, die man für jeden Verwendungsfall in wenigen Augenblicken ermitteln kann. Von maximalleitender Schwefelsäure bis zu reinem Wasser oder alkoholischen Lösungen ist reichlicher Spielraum vorhanden. Der Hahn *H* ist beim Ausprobieren der richtigen Füllung nützlich. Die Erweiterungen an den beiden oberen Enden der Rohre sind zur Aufnahme der durch den Glasstab verdrängten Flüssigkeit erforderlich.

Fig. 13.
E_1, E_2 Elektroden, *K* Korkscheibe, *G* Glasstab, *H* Hahn, *F* Flüssigkeit.

Breslau, Dezember 1901.

(Eingegangen: 30. Dezember.)

REPERTORIUM.

DIE METALLCARBIDE

lautet ein zusammenfassender Artikel von H. Moissan, der zwar grösstenteils Bekanntes enthält, der aber eine so gute Uebersicht über dieses Thema giebt, dass seine, mit wenigen Auslassungen wörtliche Wiedergabe von Interesse sein dürfte. Moissan spricht zunächst im allgemeinen über die Erzeugung hoher Temperaturen, erwähnt die Entdeckung der Knallgasflamme durch Hare (1802), die Arbeiten von Ebelmen und Siemens über elektrische Erhitzung und über die Temperaturen, die die Wissenschaft zu erreichen vermag, von der Temperatur verdampfenden Wasserstoffes, — 252,5^0 (20,5^0 absolut), bis zu den noch nicht sicher bestimmten Temperaturen des elektrischen Lichtbogens. Violle (Comptes rendus **115**, 1273 und **119**, 949 [1892]) gab als Temperatur, bei der Kohlenstoff flüchtig wird, 3500^0 an. Aber die Temperatur des Lichtbogens wächst mit steigendem Strom, und es sind neue Bestimmungen der hohen Temperaturen notwendig. Zunächst hat man erkannt, dass bei hohen Temperaturen die Metalloxyde, die man bisher für beständig hielt, leicht zu zersetzen sind; Reaktionen, die bei den Temperaturen des gewöhnlichen Ofens unvollständig verliefen, verlaufen im elektrischen Ofen weit vollständiger. Viele unserer Verbindungen werden bei den hohen Temperaturen dissociiert, andere, bis vor nicht langer Zeit unbekannte Körper entstehen dort, und zwar in wohlkrystallisierter und beständiger Form, wie die Carbide, Boride und Silicide. Viele dieser Körper zerfallen wieder, wenn die Erwärmung noch weiter getrieben wird. Einige der Carbide bilden eine schöne Stufenleiter der Dissociation bei hohen Temperaturen, und man erkennt, dass bei etwa 3000^0 dieselben chemischen Gesetze gelten, wie bei gewöhnlichen Temperaturen. — Bei den Untersuchungen über die Darstellung künstlicher Diamanten haben sich die Vorteile des elektrischen Ofens gegenüber dem Wasserstoff-Sauerstoffofen besonders deutlich gezeigt. Der Knallgasofen enthält stets eine Wasserdampfatmosphäre, die bei hohen Temperaturen oxydierend wirkt, der elektrische Ofen dagegen enthält eine reduzierende Atmosphäre. Ausserdem kann man mit letzterem leicht verschiedene Temperaturen erhalten, da der Lichtbogen selbst mit steigender Stromstärke seine Temperatur sehr steigert. Ein Beispiel hierfür bildet die Titanreduktion. Mit einem Strom von 100 Amp. und 50 Volt erhielt Moissan als Produkt der

Reduktion von Titansäure mit Kohle ein Oxyd von indigoblauer Farbe. Mit 300 Amp. und 70 Volt bekam er ein gelbes, geschmolzenes Nitrid, während sich bei 1200 Amp. und 70 Volt ein Titancarbid bildet, welches frei von Stickstoff ist. Bei dieser Stromstärke ist das Nitrid nicht mehr existenzfähig, wird vollkommen dissociiert, und nur das Carbid kann existieren. Es lassen sich noch mehrere Beispiele aufzählen, wo Stoffe sich bei hohen Temperaturen bilden, bei noch höheren aber wieder dissociiert werden.

Geschichtliches über Carbide. — 1827 beschrieb Thénard in seinem Werk: Traité de chimie Verbindungen von Kohlenstoff und Metallen, wie das Eisencarbid. 1826 hat Edmond (?) Davy beschrieben, wie bei der Darstellung des Kaliums ein schwarzer Körper entstand, der mit Wasser zerfiel und einen neuen Kohlenwasserstoff ergab. 1839 hat Hare die Wirkung des Lichtbogens einer elektrischen Batterie auf ein Gemisch von Kohle und Calciumoxyd oder -nitrat studiert. Er erklärte, ein Calciumcarbid erhalten zu haben, welches die Elektrizität gut leite und, auf einem Thonteller gerieben, den Glanz von Graphit annähme, von Essig- und Salzsäure nicht angegriffen werde. Wahrscheinlich ist sein Calciumcarbid Graphit gewesen. Später haben Gerhardt und Cahours (1840) ein schwarzes, amorphes Silbercarbid hergestellt, AgC. 1861 kam die Angelegenheit in ein neues Stadium durch die Untersuchungen Berthelots über Acetylen und die Acetylide; Berthelot entdeckte das Kupfercarbid; durch Zersetzung mit Chlorwasserstoffsäure erhielt er reines Acetylen, und durch Erwärmen eines Alkalimetalles in einer Acetylenatmosphäre entstanden die Carbide Na_2C_2 und C_2HNa; diese Reaktion ist immer mit einer teilweisen Polymerisation des Acetylens verbunden, und es entsteht reiner Kohlenstoff. Bald nachher entdeckte Woehler eine Darstellungsweise des Calciumcarbids. Er erhitzte die Legierung von Zink und Calcium, wie sie von Caron dargestellt wurde, in einem Kohletiegel und erhielt eine kohlenreiche schwarze Verbindung, die mit kaltem Wasser ein komplexes Gas ergab. Die quantitative Analyse des Gases oder des Carbides hat Woehler leider nicht gemacht. — Troost und Hautefeuille haben 1866 Mangancarbid (Mn_3C) dargestellt, ohne die Eigenschaften desselben zu untersuchen. Schliesslich sei noch der schönen Untersuchungen gedacht über die Rolle des Kohlenstoffes in den geschmolzenen Metallen, vorzüglich dem Eisen. Aus der grossen Anzahl Forscher, die sich mit dieser Frage beschäftigt haben, seien genannt: Sir F. Abel, Deering, Müller, Osmond, Woerth (1885), Arnold und Read (1894), Mylius, Foerster und Schweng (1896), Camptbell (1896), Juptner (1896); das Resultat ist die Auffindung des wohldefinierten Carbides Fe_3C.

Metallcarbide. — Die nun folgenden Versuche, alle Metalloxyde durch Kohle zu reduzieren, führte bald zu dem Ergebnis, dass sehr viele Metalloxyde, anstatt Metall zu liefern, bei hohen Temperaturen wohldefinierte Verbindungen von Kohlenstoff und Metall ergeben. Die Metallcarbide lassen sich in zwei Klassen teilen; die erste ist diejenige der Metallcarbide, die durch Wasser nicht zersetzt werden:

Carbid	des	Eisens	Fe_3C,
„	„	Chroms . . .	Cr_3C_2,
„	„	„	Cr_4C_3,
„	„	Molybdäns . .	Mo_2C,
„	„	Wolframs . . .	WC,
„	„	„ . . .	W_2C,
„	„	Vanadiums . .	VC,
„	„	Zirkoniums . .	ZrC,
„	„	Titans	TiC;

die zweite Klasse enthält die durch kaltes Wasser zerlegbaren Carbide:

Carbid	des	Lithiums . . .	Li_2C_2,
„	„	Kaliums . . .	K_2C_2,
„	„	Natriums . . .	Na_2C_2,
„	„	Calciums . . .	CaC_2,
„	„	Strontiums . .	SrC_2,
„	„	Baryums . . .	BaC_2,
„	„	Cers	CeC_2,
„	„	Lanthans . .	LaC_2,
„	„	Praseodyms . .	PrC_2,
„	„	Neodyms . . .	NdC_2,
„	„	Samariums . .	SaC_2,
„	„	Yttriums . . .	YC_2,
„	„	Thoriums . .	ThC_2,
„	„	Aluminiums . .	Al_4C_3,
„	„	Berylliums . .	Be_2C,
„	„	Mangans . . .	Mn_3C,
„	„	Urans	U_2C_3.

Nicht mit Wasser zerfallende Carbide. — Eisencarbid. Das Eisencarbid, Fe_3C, dessen Anwesenheit im Stahl durch die vorliegenden schönen Untersuchungen sichergestellt ist, lässt sich leicht im elektrischen Ofen gewinnen (Moissan 1897). Man braucht nur weiches Eisen mit überschüssiger Kohle zu erwärmen, und findet, dass die Löslichkeit des Kohlenstoffes im Eisen mit der Temperatur stark zunimmt, und dass schliesslich die Schmelze zähflüssig wird, ein unerwartetes Resultat; man kann den Tiegel dann umdrehen, ohne dass die Schmelze ausfliesst, doch nach kurzer Zeit wird die Schmelze, dank der Abkühlung, wieder dünnflüssig. Kühlt sich diese Schmelze nun langsam an der Luft ab, so enthält sie nachher die meiste Kohle als Graphit, nur etwa 1 % des Kohlenstoffes ist gebunden. Etwas anderes ergiebt sich, wenn

man die Schmelze schnell durch Wasser abkühlt. Erwärmt man einen etwa 300 g Eisen enthaltenden Tiegel mit überschüssiger Zuckerkohle durch 1200 Amp. und 60 Volt und giesst nach 8 Minuten Erwärmung, wenn das Eisen zu destillieren anfängt, schnell in kaltes Wasser, so wird letzteres lebhaft unter Entwicklung von mit heller Flamme brennendem Wasserstoff zerlegt. Es sind hier zwei Vorgänge zu unterscheiden. Im Inneren des Regulus entsteht ein so hoher Druck, dass Diamant gebildet wird, und die Kruste, wo der Druck durch Ausbrechen der Schmelze zum Teil ausgelöst wird, entsteht ein krystallinisches Gefüge von fast reinem Fe_3C, das man leicht mit verdünnter Säure von dem Eisen trennen kann. Das Eisencarbid bildet schön glänzende Krystalle, die sehr leicht oxydierbar sind. Schnell mit Alkohol und Aether gewaschen und an trockener Luft getrocknet, haben sie eine Dichte von 7,07. Bei gewöhnlicher Temperatur werden sie von trockenem Sauerstoff nicht angegriffen, bei 150^0 fangen sie, besonders in Pulverform, leicht Feuer und verbrennen lebhaft. Salpetersäure greift sie nicht an. Wasser oder konzentrierte Kochsalzlösung greift sie auch bei 150^0 nicht an, es bilden sich weder gasige noch flüssige Kohlenwasserstoffe. Zusammengefasst ergiebt sich folgendes. Lässt man die durch Erhitzen von Kohle mit Eisen erhaltene Schmelze langsam abkühlen, so wird nur wenig Kohle chemisch gebunden, und man erhält graues Roheisen von dem Schmelzpunkt 1150^0. Giesst man das Eisen bei 1300 bis 1400^0 in Stabeisenform, so findet man nach dem Abkühlen Graphit und eine grössere Menge gebundener Kohle; es ist dies weisses Roheisen. Kühlt man das bei 3000^0 carburierte Eisen in kaltem Wasser ab, so ergiebt sich dasselbe Carbid Fe_3C, welches sich im Stahl findet.

Chromcarbid. Das Chrom, mit Kohlenstoff erhitzt, giebt zwei Carbide, Cr_3C_2 und Cr_4C_3 (Moissan 1894). Das erstere bildet glänzende Lamellen und bildet sich, wenn man das Chrom mit einem Ueberschuss von Kohle erwärmt. Das zweite bildet glänzende Nadeln, welche sich oft auf der Oberfläche geschmolzenen Chroms finden. Beide Carbide sind sehr stabil, werden durch Säuren kaum angegriffen und sind sehr hart. Die Eigenschaften desselben sind von Moissan eingehend beschrieben. Beide lassen sich zu reinem Chrom raffinieren und liefern ein dehnbares Metall, welches sich feilen und wie Eisen polieren lässt und weicher ist als Glas.

Molybdäncarbid. Es entsteht durch Erwärmen von Molybdän mit einem Ueberschuss von Kohle, bildet längliche, glänzende Prismen und wird von Salzsäure nicht angegriffen.

Wolframcarbid. Wolfram bindet zwei Carbide. W_2C entsteht, wenn man im elektrischen Ofen Wolfram bei Gegenwart überschüssiger Kohle schmilzt (Moissan). Das andere, WC, bildet sich nach Williams, wenn man Kohle auf eine Mischung von Eisen und Wolfram im elektrischen Ofen einwirken lässt. Man erhielt es in kubischen Krystallen. Es bildet sich bei niederer Temperatur als das andere, und die Bildung desselben ist nur möglich, weil der Schmelzpunkt des Wolframs durch die Anwesenheit des Eisens herabgesetzt wird. Erwärmt man es stärker im Ofen, so spaltet es Kohlenstoff ab und giebt W_2C.

Doppelcarbide. Williams hat zuerst Doppelcarbide, wie Fe_3CMo_2C und Fe_2C, $3\,Cr_3C_2$ u. s. w. dargestellt, andere sind von Carnot und Goutal im Stahl und Chromstahl gefunden worden, dem sie besondere Eigenschaften erteilen. — Die in diese Reihe gehörenden Vanadium-, Titan- und Zirkoniumcarbide der Formel MeC sind schön krystallisiert und sehr beständig. Sie bilden sich durch direkte Vereinigung der Komponenten im elektrischen Ofen und zeichnen sich besonders durch sehr grosse Härte aus.

Carbide, die durch Wasser zersetzt werden.

Lithiumcarbid bildet sich durch Vereinigung von Kohle mit Lithiumsalzen im elektrischen Ofen (Moissan). Es ist durchsichtig, vollkommen krystallinisch und entsteht nach der Formel

$$Li_2CO_3 + 4\,C = Li_2C_2 + 3\,CO.$$

Die Darstellung ist schwieriger als die der oben beschriebenen Carbide. Mit 400 Volt und 50 Amp. kurze Zeit erwärmt, bildet es sich leicht, erwärmt man es aber zu lange oder mit stärkeren Strömen, so zerfällt es ebenso leicht wieder. Mit Wasser ergiebt 1 kg Lithiumcarbid 587 Liter Acetylen und Lithiumoxydhydrat. Fluor und Chlor greifen es lebhaft an, bei 300^0 auch Sauerstoff, Schwefel und Selen. Es besitzt sehr starke reduzierende Wirkung.

Kaliumcarbid, K_2C_2, ist von Berthelot entdeckt worden. Er erhielt es durch Erwärmen von Kalium in Acetylen; benutzt man Kaliumammonium, so erhält man einen krystallisierten Körper der Zusammensetzung $C_2K_2C_2H_2$ (Moissan)

$$3\,C_2H_2 + 2\,KNH_3$$
$$= C_2K_2C_2H_2 + 2\,NH_3 + C_2H_4.$$

Um es zu erhalten, leitet man bei -40^0 Acetylen in eine Auflösung von Kalium in flüssigem Ammoniak. Die blaue Farbe verschwindet sofort, und es setzen sich Krystalle obiger Zusammensetzung ab, die sich im luftverdünnten Raum bei gewöhnlicher Temperatur zersetzen; es entweicht Acetylen, und durchsichtiges K_2C_2 bleibt zurück. Es ist interessant, dass sich hier keine Polymerisationsprodukte des Acetylens bilden. Beim Erwärmen zerfallen die Kaliumcarbide in Metall und Kohlenstoff. Im elektrischen Ofen

lässt es sich daher nicht darstellen. Ganz ähnlich verhält es sich mit dem Natriumcarbid.

Carbide der alkalischen Erden. „Wir kommen jetzt zu den Erdalkalimetallen. Wir haben oben die interessanten Versuche von Woehler (Ann. der Chem. u. Pharm. **124**, 220 [1862]) erwähnt. Als 1892 Maquenne Baryumkarbonat mit Magnesium zu reduzieren versuchte, erhielt er, gemischt mit Magnesia, ein unreines Baryumcarbid, welches mit Wasser einen Kohlenwasserstoff mit nur 7 % Wasserstoff entwickelte. 1893 liess Travers Natrium auf eine Mischung von Calciumchlorid und Kohle wirken und erhielt eine graue Masse von etwa 16 % Calciumcarbid. Moissan beobachtete bei seinen Versuchen über die Schmelzbarkeit und die Verflüchtigung von Kalk im elektrischen Ofen die Bildung geschmolzenen Calciumcarbides bei hohen Temperaturen". Moissan beschreibt nun die bekannten Eigenschaften des Calciumcarbides und fährt fort: „Seit unseren ersten Versuchen haben wir auf die reduzierenden Eigenschaften des Calciumcarbides hingewiesen. Wir brachten z B. Calciumcarbid mit geschmolzener Chromsäure zusammen und beobachteten eine sehr lebhafte Reaktion und Kohlensäure-Entwicklung. Calciumcarbid mit Kaliumchlorat erzielt eine sehr kräftige Wärme-Entwicklung. Bringt man Bleioxyd und Calciumcarbid, gepulvert und gemischt, in ein Glasgefäss, erwärmt, so findet eine so starke Reaktion statt, dass das Glas in wenig Augenblicken zum Schmelzen gebracht wird. Wie heftig das Carbid wirken kann, sieht man, wenn man Bleifluorid mit Calciumcarbid in einem Tiegel zu verreiben sucht. Die Mischung entzündet sich durch die Reibung, und die Reaktion verläuft explosionsartig. Auch die früher besprochenen, durch Wasser unzersetzbaren Carbide kann man mit Hilfe von Calciumcarbid gewinnen". Moissan beschreibt nun die Darstellung reinen, durchsichtig krystallinischen Calciumcarbides. Leitet man Acetylen in eine Auflösung von Calciummetall in Ammoniak bei — 40°, so verschwindet die blaue Farbe, und weisses $CaC_2C_2H_2\,4\,NH_3$ setzt sich ab. Dieses Pulver lässt bei 100° im luftverdünnten Raume Ammoniak und Acetylen entweichen, und es entsteht reines Calciumcarbid. Durchsichtiges Calciumcarbid erhält man noch, wenn man Calciummetall mit reinster Kohle auf schwache Rotglut erwärmt. Dem Calciumcarbid ganz ähnlich sind die beiden anderen Erdalkalicarbide BaC_2 und SrC_2. Alle drei zersetzen sich ebenso wie die Alkalicarbide, wenn sie zu stark erwärmt werden. Schliesslich sind noch folgende Versuche erwähnenswert. Wenn man kleine Mengen Calciumcarbid mit Strömen von 1200 Amp. und 60 Volt dargestellt hatte, ist es zuweilen geschehen, dass, wenn 10 Minuten lang erhitzt war, der Rückstand nur Graphitpulver war, ohne eine Spur von Calciumcarbid. Das Carbid ist also als solches nicht verdampft, sondern es fand Dissociation statt, und das Calcium verdampfte. In einer Devilleschen heiss-kalten Röhre ist nie Kondensation von Calciumcarbid beobachtet worden. An der von kaltem Wasser durchflossenen Kupferröhre, die den elektrischen Ofen durchsetzte, fand sich immer nur Graphit, Calciumoxyd und Calcium; Calciumcarbid lässt sich also nicht destillieren, sondern zersetzt sich früher.

Aluminiumcarbid, C_3Al_4, bildet durchscheinende hexagonale Blättchen, gelb, bis zu 1 cm Durchmesser (Moissan). Das Carbid reagiert mit Wasser nicht so stark als die Alkali- und Erdalkalicarbide, sondern entwickelt langsam und stetig reines Methan

$$Al_4C_3 + 12\,H_2O = 3\,CH_4 + 2\,Al_2(OH)_6.$$

Es bildet sich durch direkte Vereinigung von Aluminium und Kohle im elektrischen Ofen. Auf ähnliche Weise stellte Lebeau Berylliumcarbid dar, welches mit kaltem Wasser ebenfalls Methan liefert

$$Be_2C + 4\,H_2O = CH_4 + 2\,Be(OH)_2.$$

Die bisher genannten Carbide liefern mit Wasser reine Gase, die folgenden liefern Gasgemische.

Mangancarbid, Mn_3C, lässt sich leicht kilogrammweise im elektrischen Ofen darstellen. Es zersetzt kaltes Wasser langsam nach der Formel:

$$Mn_3C + 6\,H_2O = CH_4 + H_2 + 3\,Mn(OH)_2.$$

Urancarbid, U_2C_3, erhält man, wenn man 500 g Uranoxyd und 60 g Kohle im elektrischen Ofen erhitzt. Es schmilzt sehr schwer, und man muss mit 1000 Amp. und 50 Volt 10 Minuten lang schmelzen, um es zu erhalten. Es zersetzt kaltes Wasser langsam und liefert ein Gemisch von Acetylen, Aethylen, Methan und Wasserstoff. Es fehlt aber in den Gasen etwa $^3/_4$ des Gesamtkohlenstoffes, und dieser findet sich in Form flüssiger und fester Kohlenwasserstoffe im Wasser, aus dem man ihn durch Ausschütteln mit Aether leicht gewinnen kann. Es sind darunter gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

Cercarbid, CeC_2, bildet rötlichbraune, hexagonale Krystalle, zersetzt sich langsam mit kaltem Wasser und giebt ein Gasgemisch von Acetylen, Aethylen und Methan, auch einige flüssige und feste Kohlenwasserstoffe. Ganz ähnlich verhält sich Lanthancarbid. (Es giebt vermutlich mehrere Cercarbide, ein rötlichbraunes und ein goldig glänzendes. Ref.)

Yttriumcarbid, YC_2, giebt mit kaltem Wasser die drei genannten Kohlenwasserstoffe neben Wasserstoff. Neodymcarbid und Praseodymcarbid entwickeln unter den nämlichen Bedingungen Methan, Acetylen und

Aethylen, aber keinen Wasserstoff, ebenso Samariumcarbid. Thoriumcarbid giebt Wasserstoff, Acetylen, Aethylen und Methan. Es ist bemerkenswert, dass man aus den entwickelten Gasen die Verwandtschaften der Elemente erkennen kann.

Gewisse Metalle, wie Gold, Wismut, Zinn, lösen im elektrischen Ofen keinen Kohlenstoff. Flüssiges Kupfer nimmt sehr wenig auf, doch genug, um seine Eigenschaften zu verändern. Silber löst bei seiner Verdampfungstemperatur etwas Kohlenstoff, das es aber beim Abkühlen grösstenteils wieder ausscheidet. Ebenso wie Eisen vergrössert es beim Uebergang vom flüssigen zum festen Zustande sein Volumen. Aluminium verhält sich ähnlich. Die Platinmetalle lösen bei ihrer Verdampfungstemperatur Kohlenstoff mit Leichtigkeit, scheiden ihn aber beim Erstarren als Graphit wieder aus.

Eine neue Theorie der Petroleumbildung. Man findet an verschiedenen Orten der Erde Methan, welches durch Zersetzung von Aluminiumcarbid mit Wasser entstanden sein dürfte. Für die Entstehung des Petroleums stehen sich verschiedene Theorieen gegenüber, Entstehung aus organischen Körpern, animalischen oder vegetabilischen, Entstehung durch vulkanische Vorgänge, Einwirkung von Säuren auf Ferromangan u. a. Moissan glaubt, dass früher aller Kohlenstoff der Erde als Carbid gebunden gewesen sei, dass erst bei weiterer Abkühlung und Kondensation des Wassers die Carbide Zersetzung erlitten haben, und, weil dies zum Teil bei hoher Temperatur und unter Druck geschehen ist, vorzugsweise flüssige Kohlenwasserstoffe geliefert haben. Etwa entweichende Gase sind zu Kohlensäure verbrannt. Moissan giebt aber zu, dass man nicht die Carbide als alleinigen Ursprung des Petroleums ansehen kann, da es Lager giebt, die offenbar ihr Dasein organischen Wesen verdanken. Aber es ist z. B. ein Petroleumfund in Riom in 1200 m Tiefe sicher auf Carbid zurückzuführen. Wahrscheinlich ist auch bei einer grossen Anzahl vulkanischer Eruptionen die Kohlenwasserstoff-Entwicklung der Berührung von Carbiden und Wasser zuzuschreiben.

Zusammenfassend sagt Moissan etwa folgendes: „Wir fügen hinzu, dass der Kohlenstoff aller unserer organischen Verbindungen ursprünglich in Form von Metallcarbiden vorhanden gewesen ist. Wahrscheinlich existieren diese Verbindungen noch vorzugsweise auf den Gestirnen, die eine höhere Temperatur haben als wir. In derselben Periode wird auch der Stickstoff vollständig an Metalle gebunden gewesen sein, in Form von Nitriden, während der Wasserstoff in grossen Mengen in freiem Zustande vorhanden war, vereinigt mit anderen Gasen, die aber wenig Kohlenwasserstoffe enthielten. Der elektrische Ofen kann die Bedingungen dieses geologischen Zeitalters wieder herstellen, und in ihm lassen sich die Carbide mit Leichtigkeit darstellen. Ein Teil der Carbide zersetzt nun Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, um die organischen Grundstoffe, Acetylen, Methan und Aethylen zu liefern, ausserdem auch gesättigte und ungesättigte, feste und flüssige Kohlenwasserstoffe. Diese Kohlenwasserstoffe sind aber, soweit wir wissen, das Ausgangsmaterial der ganzen organischen Chemie. Kein anderes Gebiet der Chemie zeigt so deutlich die enge Beziehung zwischen organischer und unorganischer Chemie, kein Beispiel zeigt besser die Einheit der gesamten chemischen Wissenschaft". H. D.

ORGANISCHE VERBINDUNGEN.

Darstellung von Aethylen aus anorganischen Substanzen. S. A. Tucker und H. R. Moody. Journ. Soc. Chem. Ind. **20**, 971—972 (1901). Verff. hofften, durch Zusamenschmelzen von Acetylen und Methan liefernden Carbiden ein Aethylen entwickelndes Carbid zu bekommen. Aluminiumcarbid und Calciumcarbid schmolzen zusammen, ergaben aber ein inhomogenes Gemisch beider Carbide, welches eine Mischung von Acetylen und Methan entwickelte. Mangancarbid und Calciumcarbid liessen sich ebenfalls nicht vereinigen, das Mangancarbid fand sich als metallartiger Regulus auf dem Boden. Verff. wandten sich deshalb zu den Siliciden. Nach Jacobs (U. S. Pat. 656353 [1900]) entsteht Calciumsilicid nach den Formeln

$$CaCO_3 + 2\,SiO_2 + 6\,C = CaSi_2 + 7\,CO,$$
$$CaO + 2\,SiO_2 + 5\,C = CaSi_2 + 5\,CO,$$
$$Ca_3P_2O_8 + 6\,SiO_2 + 20\,C = 3\,CaSi_2 + 2\,P + 20\,CO.$$

Das Calciumsilicid zersetzt Wasser unter Wasserstoffbildung

$$CaSi_2 + 6\,H_2O = Ca(OH)_2 + 2\,SiO_2 + 5\,H_2,$$

Säure dagegen unter Entwicklung von Silicoacetylen nach der Formel

$$CaSi_2 + 2\,HCl = CaCl_2 + Si_2H_2.$$

Das Baryumsilicid wirkt anders, es ergiebt Siliciumwasserstoff

$$2\,BaSi_2 + 4\,HCl + 6\,H_2O = 2\,SiH_4 + 2\,BaCl_2 + 2\,H_2O + 2\,SiO_2 + 2\,H_2.$$

Die Formeln des Magnesiumsilicids und Baryumsilicids unterscheiden sich wesentlich, wie nebenbei bemerkt wird:

$$\begin{matrix} Mg \\ Mg \end{matrix} \Big\rangle Si, \text{ resp. } Ba \Big\langle \begin{matrix} Si \\ \| \\ Si \end{matrix}.$$

Verff. hofften, dass der sich aus dem Baryumsilicid entwickelnde Wasserstoff sich dem aus Baryumcarbid entwickelten Acetylen addiere. Sie schmolzen 100 g Witherit ($BaCO_3$), 50 g Kieselsäure, 45 g Kohle mit 150 g Witherit und 25 g Kohle bei 150 Amp. und 60 Volt 7 Minuten lang zusammen und erhielten eine schwärzliche Masse, die mit kaltem Wasser langsam, mit heissem Wasser lebhaft ein Gas ergab, das 8 bis 15 % Aethylen enthielt. Andere Mischungen ergaben weniger Aethylen, auch Anwendung von Strontium statt Baryum gab ein Gas, welches nur 3 bis 5 % Aethylen enthielt, noch weniger Calcium. Längeres Erwärmen war ebenfalls von Nachteil. Zusatz von Oxydationsmitteln, wie Chromsäure zu dem zersetzenden Wasser hatte keinen Effekt. H. D.

Die Torfkohlenfabrikation auf elektrischem Wege nach den Patenten von P. Jebsen in Dale i. Br., Norwegen. (Prag, Selbstverlag.) 22 Seiten mit Abbildungen und Plänen. Die kleine Schrift legt zunächst die volkswirtschaftlichen Vorteile einer günstigen Torfverwertung dar und beschreibt dann die Grundlagen und Ergebnisse des Verfahrens. Der Torf wird durch Pressen geformt und entwässert, hierauf bis zu einem Wassergehalt von etwa 20 % getrocknet und dann der Destillation in elektrisch von innen geheizten Retorten unterworfen, wodurch man ein brauchbares Heizgas, einen mit Vorteil auf Paraffin, Gasöl, Ammoniumsulfat und Methylalkohol verarbeiteten Torfteer samt Teerwasser und eine sehr reine Torfkohle erhält, die je nach der Behandlung als Ersatz für Holzkohle oder Steinkohle Verwendung finden kann. Die Abbildung (Fig. 14) veranschaulicht die Fabrikanlage in Stangfjorden. Die elektrische Einrichtung stammt aus der Elektrizitätsgesellschaft vorm. Schuckert & Co., enthält fünf Dynamos von zusammen 400 KW. und fünf Turbinen von je 128 PS. zu deren Antrieb. Eine weitere Turbine dient dem mechanischen Kraftbetrieb; 12 Retorten samt Zubehör verarbeiten während 210 Tagen im Jahr täglich 1000 Centner lufttrockenen Torf. E.

Fig. 14.

Reinigung von Zuckersäften unter Beihilfe der Elektrolyse. D. R.-P. Nr. 111324 (30. Juli 1898) von A. Baudry in Kiew und P. Charitonenko in Sumy (Russland). Die Säfte werden mit schwefliger Säure neutralisiert, vom ungelösten, schwefligsauren Kalk abfiltriert und dann der Einwirkung des elektrischen Stromes ausgesetzt in Bädern, welche durch zwei poröse Scheidewände in drei Kammern abgeteilt sind. Die Elektroden sitzen auf einer sich langsam drehenden Axe; als Anodenmetall dient Zink, Aluminium, Blei, Zinn, Eisen oder Nickel; die Kathoden müssen durch alkalische Lösungen unangreifbar sein. Es wird in der Wärme elektrolysiert, derart, dass die mittlere, grosse Kammer, welche die Anode enthält, mit dem Zuckersaft,

die beiden seitlichen Kammern, welche die Kathoden enthalten, mit Wasser gefüllt sind. Nach einiger Zeit wird die Anodenflüssigkeit abgezogen, zur Sirupdicke eingedampft, mit etwas Kalk oder Baryt versetzt, mit schwefliger Säure neutralisiert und wiederum, diesmal im Kathodenraum, der Elektrolyse unterworfen. Während bei der ersten Elektrolyse die basischen Verunreinigungen durch Ueberführung in die Kathodenabteilungen entfernt worden sind, werden jetzt die sauren Verunreinigungen durch Auswanderung in den Anodenraum entfernt und gleichzeitig der Saft durch die entstehende hydroschweflige Säure kräftig gebleicht. Man erhält auf diese Weise einen reinen, farblosen Sirup. E.

LITTERATURÜBERSICHT.

(B. f.) = Besprechung folgt.

Technische Litteratur.

J. B. C. Kershaw. Elektrometallurgische und elektrochemische Industrie IV. Fortschritte in Deutschland. Electr. Rev. **39**, 719—721 (1901).

Aluminium. Electrician **48**, 387—389 (1901). Referat über neuere Arbeiten über Aluminium: Wilson, physikalische Eigenschaften gewisser Aluminiumlegierungen und Bemerkungen über Aluminium als Elektrizitätsleiter; Wilson, über Aluminium im allgemeinen; Morrison, Produktion, Eigenschaften und Verbrauch des Aluminiums.

León y Núñez. Fabrikation von Calciumcarbid. Energía elettrica **4**, 288—290 (1901).

Australiens Goldproduktion. Engin. and Min. Journ. **72**, 812 (1901). Vergleich der Produktion von 1900 und 1901.

Schwefelkohlenstoff im elektrischen Ofen. El. World an Engin. **38**, 1028 (1901). (B. f.)

R. Knietsch. Ueber die Schwefelsäure und ihre Fabrikation nach dem Kontaktverfahren. Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **34**, 4069—4115 (1901); Chemische Industrie **25**, 6—12 (1902). Diese dem Laboratorium der Badischen Anilin- und Sodafabrik entstammende umfangreiche Arbeit ist von grossem technischen Interesse. Die Schwefelsäure-Fabrikation wird vom physikalisch-chemischen Standpunkte eingehend besprochen und experimentell durchgearbeitet. Die Kapitel der Arbeit sind: Geschichtliches, Reinigung, Kühlung, Absorption, Theorie des Kontaktprozesses. Ferner finden sich Kurven über den isochronen Verlauf der Reaktion

$$2\,SO_2 + 3\,O_2 \rightleftarrows 2\,SO_3 + 2\,O_2 + 22600 \text{ cal},$$

über den isothermen Verlauf derselben, Tabellen und Kurven über die Schmelzpunkte der Schwefelsäure und des Oleums von 0 bis 100% SO_3, über die spezifischen Gewichte, spezifischen Wärmen, Lösungswärmen, Widerstand, Angreifbarkeit des Eisens, Siedepunkt, Dampfdruck, Ausflussgeschwindigkeit, kapillare Steighöhen, sowie eine Tabelle zur Auffindung des Gehaltes des Oleums an freiem SO_3 aus dem analytisch gefundenen Gehalt an gesamtem SO_3. Man sieht, dass es sich um eine vorzüglich durchgeführte Arbeit handelt, deren eingehende Besprechung in anderem Zusammenhange erfolgen soll. H. D.

J. B. C. Kershaw. Electrochemical and Electrometallurgical Industries in 1901. Electrician **48**, 421—423 (1902). Der Aufsatz enthält referierende Mitteilungen über Alkali- und Bleichindustrie, Aluminium, Calciumcarbid und Chlorate. Da Fortsetzung angekündigt ist, soll nach Erscheinung derselben das Wichtigste wiedergegeben werden.

A. Bainville. Batteries d'Accumulateurs pour Automobiles. L'Electricien **23**, 6—8 (1902). Verf. bespricht die Batterieen von Sperry, die Batterie Clare der Internationalen Storage-Battery-Co., von Perret und Gould.

A. Mollant. Nouveaux procédés de chauffage. L'obtention des hautes temperatures et leurs applications à la chimie. Rev. génér. de Chim. pure et appl. **4**, 683—689 (1901). (B. f.)

J. Härdén. Ueber die Fabrikation von Elementenkohlen und Trockenelementen. Elektrotechn. Anz. **19**, 1—4 (1902).

Nernstlampe Modell 1902. Elektrotechn. Anz. **19**, 4—5 (1902). Abbildungen aus einem Prospekt der Allgemeinen Elektricitäts-Gesellschaft.

La fabrication du carborundum aux chutes du Niagara. Industr. électrochimique **5**, 69—71 (1901).

Nobili und Becquerel. Coloration des métaux par électrolyse. L'Electro-Chimie **1901**, 129; Industr. électrochim. **5**, 76 (1901). (B. f.)

Berichtigung. S. 19, Litteraturangabe Nr. 5 von unten bezieht sich nicht auf das Stassano-Verfahren, sondern auf die elektrische Bahn von Mailand nach Arona. Die Angabe dort beruht auf einer Verwechslung mit einem andern Referat und gleichzeitigem sprachlichen Versehen. H. D.

Wissenschaftliche Litteratur.

G. Heber. Elektrizität und Pflanzenwuchs. Elektrot. Anz. **18**, 3405—3407 (1901). Verf. senkte in die Erde Elektroden, entweder Kohle-Elektroden, die mit einer äusseren Stromquelle verbunden waren, oder Metall-Elektroden, die, wenn aussen leitend verbunden, Strom durch das Erdreich erzeugten. Die mitgeteilten Photographieen von Pflanzen, die mit oder ohne Elektrizität gewachsen waren, zeigen einen sehr günstigen Einfluss sowohl auf die Blatt-, wie auf die Wurzelbildung. H. D.

H. Helberger. Elektrizität und Pflanzenwuchs. Elektrot. Anz. **18**, 3534, (1901). Verf. meint, dass der gute Einfluss der Elektrizität auf den Pflanzenwuchs zumeist der Thatsache zuzuschreiben ist, dass Lebewesen schleunigst aus den von Elektrizität durchflossenen Gegenden flüchten. Taucht man Messingelektroden in die Erde und verbindet sie mit einem Induktorium, so erscheinen Regenwürmer und Schnecken und anderes Getier mit solchem Schrecken und solcher Hast auf der Oberfläche, wie es sonst nur der Fall ist, wenn ihr Erbfeind, der Maulwurf, in der Gegend sein Wesen treibt. Um den physiologischen Einfluss der Elektrizität auf den Pflanzenwuchs festzustellen, müsste man erst die pflanzenfressenden Tiere entfernen. H. D.

E. H. Miller und A. W. Page. Quantitative Bestimmung von Cadmium. Chem. News **84**, 312 bis 314 (1901). (B. f.)

J. Walker. Ueber Sauerstoffbasen. Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **34**, 4115—4118 (1901). Behandelt die Stärke von Harnstoff, Dimethylpyron und Tetramethylpyron. H. D.

P. Walden. Ueber die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs. Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **34**, 4185—4202 (1901). (B. f.)

H. le Chatelier. La rôle des préoccupations industrielles dans les progrès de la Science pure. Revue gén. des Sciences pur. et appl. **12**, 1099—1109 (1901). Der Verf. hat in einer früheren Arbeit die Wichtigkeit der rein wissenschaftlichen Untersuchungen für die Technik besprochen und erläutert hier an Grössen wie Lavoisier (Zusammensetzung der Luft, des Wassers, Verbrennung, Wärme), Sadi-Carnot, Sainte-Claire-Deville, Pasteur und anderen die Bedeutung technischer Vorbildung für wissenschaftliche Forscher. H. D.

Détermination des guisements métallifères par l'électricité. L'Electricien **23**, 9—10 (1902). Beschreibung des Verfahrens von Brown, welches darauf beruht, dass man Elektroden in gewisser Entfernung in die Erde steckt in einer Gegend, wo man metallführende Schichten vermutet, und dies mit gleicher Elektrodenentfernung einige Meter von dem ersten Messpunkte wiederholt, so dass die direkten Verbindungslinien zwischen den Elektroden parallel bleiben. Findet man eine starke Abnahme des Widerstandes, so ist Vorhandensein von Metall beim Minimum des Widerstandes wahrscheinlich. Verändert man nun in dieser Gegend die Himmelsrichtung der Linie zwischen den Elektroden, so zeigt das Minimum des Widerstandes bei dieser zweiten Messreihe auch die Richtung der Metallader an. Nach der Western Electrician soll die Methode sehr gute Resultate liefern. Die Methode ist von der Electric Metal Locating Co. in Chicago angekauft. Man darf auf den Erfolg neugierig sein. H. D.

M. Maclean. Kelvins electric measuring instruments. Journ. of Inst. of Electr. Engin. **31**, 117—137 (1901). Verf. beschreibt an der Hand vieler Abbildungen eine grosse Anzahl Messinstrumente nach Kelvin. H. D.

J. R. Dick. Electricity supply meters of the electrolytic Type. Journ. of Inst. of Electr. Engin. **31**, 95—117 (1901). Eingehende Beschreibung eines elektrolytischen Strommessers an der Hand vieler Figuren. H. D.

J. Barnes. On the relation of the viscosity of mixtures of solutions of cértain salts to their state of Ionisation. Chem. News **85**, 4—5 (1902). (Fortsetzung soll folgen.)

M. E. Muller. Sur l'influence du chromate de potassium sur les phénomènes de polarisation de la cathode. L'industrie électrochimie **5**, 71—76 (1901). Uebersetzung der Arbeit von Müller, diese Zeitschr. **7**, 398.

A. Colson. Sur la constante de dilation des dissolutions salines. Compt. rend. **133**, 1207 bis 1209 (1901). (B. f.)

Guntz. Sur le strontium metallique et son hydrure. Compt. rend. **133**, 1209—1210 (1901). (B. f.)

E. Stausfield. Preliminary note on the preparation of Barium. Chem. News **85**, 19—20 (1902). (B. f.)

S. B. Christy. Die elektromotorische Kraft der Metalle in Cyanidlösungen. Elektrochem. Zeitschrift **8**, 221—231 (1902). Schluss einer längeren Abhandlung. (Uebersetzung aus englischem Original [?]). (B. f.)

NEUE BÜCHER.

Ueber die Entdeckung der elektrischen Wellen durch H. Hertz und die weitere Entwicklung dieses Gebietes. Vortrag auf der Hamburger Naturforscher-Versammlung gehalten von E. Lecher. Verlag von J. A. Barth, Leipzig. 1901. 32 Seiten. Preis 1,20 Mk.

Jeder Interessent des im Titel genannten Themas wird in dem ebenso formvollendeten wie von berufener Hand verfassten Vortrage eine Lektüre finden, die er nicht vor dem Genuss des letzten Wortes beiseite legen wird. R. A.

FRAGEKASTEN.

(Die einlaufenden Fragen werden anonym wiedergegeben. Die Antworten, anonym oder gezeichnet, sollen in der Regel nicht vor dem folgenden Hefte erscheinen, um einer allgemeinen Beteiligung dabei Zeit und Gelegenheit zu geben.)

Antwort 2.

Abel stellt sich vor, dass das Gleichgewicht

$$Pb + Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot} \rightleftarrows 2\,Pb^{\cdot\cdot}$$

überall dort besteht, wo zwei Gleichgewichtsteilnehmer nachweisbar sind, also sowohl an der Bleischwammplatte, als an der Superoxydplatte. Es gilt dann stets

$$C_{Pb}\,C_{Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}} = K\,C_{Pb^{\cdot\cdot}}^2.$$

Die rechte Seite darf gleich const. in diesem Produkt gesetzt werden, da an beiden Elektroden festes Sulfat vorhanden ist und — in stromlosem Zustande — dieselbe Konzentration der SO_4''-Ionen in der Lösung herrscht. An der Schwammelektrode muss die Konzentration des Bleis gleich der angesehen werden, die festes Metall hat, an der Superoxydelektrode hingegen kommt dem Blei danach die Konzentration zu, welche ein enorm verdünntes Bleiamalgam hat. Umgekehrt ist $C_{Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}}$ an der Superoxydelektrode die Konzentration der $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Ionen, welche in der benutzten Säure bei Gegenwart des Bodenkörpers PbO_2 herrscht, während an der Gegenelektrode ausserordentliche Verdünnung besteht. Beide Elektroden sind dadurch gekennzeichnet, dass keine Konzentration bei konstanter Temperatur ohne Aenderung der Acidität variabel ist, da auf die drei Gleichgewichtsteilnehmer an jeder Elektrode zwei als Bodenkörper fungierende Stoffe vorhanden sind, nämlich Sulfat und festes Metall an der einen, Sulfat und Superoxyd an der anderen. Stellt man sich nun den Entladungsvorgang so vor, dass an der Superoxydplatte ein Mol $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Ionen in ein Mol $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen übergeht, während an der Bleischwammplatte das Umgekehrte eintritt, und setzt man voraus, dass die Acidität bei diesem Vorgange sich nicht ändert, so ergiebt sich ohne weiteres die elektrische Arbeit zu $2\,E\,F$ und die osmotische zu $R\,T \ln \frac{C_{Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}}\text{(Superoxydpl.)}}{C_{Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}}\text{(Schwammpl.)}}$ oder $E = \frac{R\,T}{2\,F} \ln \frac{C_{Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}}\text{(Superoxydpl.)}}{C_{Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}}\text{(Schwammpl.)}}$. Dies ist die Formel von Abel. Der Kunstgriff besteht also darin, dass man den Eintritt des positiven Stromes in die Lösung an der Schwammplatte nicht auffasst als $Pb + 2\oplus \rightarrow Pb^{\cdot\cdot}$, sondern als $Pb^{\cdot\cdot} + 2\oplus \rightarrow Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, indem man zugleich annimmt, dass diese $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Ionen mit Bleimetall nach der an die Spitze gestellten Gleichgewichtsbeziehung ohne Arbeitsverlust in $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen übergehen

Man wird übrigens nicht leicht in den Fall kommen, von dieser Umformung der Akkumulatorenformel einen Gebrauch zu machen, da die Konzentration der Plumbi-Ionen an der Schwammelektrode, welche darin auftritt, der Beobachtung nicht zugänglich ist, während beobachtbare Grössen, wie Dolezalek gezeigt hat, die E. M. K. des Akkumulators darzustellen erlauben.

.... r.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Hauptversammlung 1902.

Der Vorstand hat beschlossen, die Hauptversammlung 1902 in Würzburg, und zwar unmittelbar vor Pfingsten, am 14. bis 16. Mai, abzuhalten.

Anmeldungen zu Vorträgen werden schon jetzt erbeten.

Anträge zur Tagesordnung der Hauptversammlung sind satzungsgemäss acht Wochen vorher, also spätestens am 19. März, dem Vorstande schriftlich zu übermitteln.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit, und zwar nach dem Auslande unter Kreuzband, nach dem Inlande ohne solches, wie bei Tageszeitungen. Die Nachlieferung fehlender Nummern ist deshalb im Inlande möglichst bald bei der Bestell-Postanstalt nachzusuchen, ebenso ist diese — wie auch die Geschäftsstelle — von Adressenänderungen zu benachrichtigen. Etwaige weitere Mitteilungen über fehlende Hefte, insbesondere vom Auslande, sind an die Geschäftsstelle zu richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 30. Januar einschliesslich) zu erheben.

Nr. 772. von Kügelgen, F., Hütteningenieur, Privatdozent an der Technischen Hochschule in Aachen, Löher Graben 7; durch H. Danneel.

„ 773. Denison, R. B., B. Sc., Breslau, Chemisches Universitäts-Laboratorium; durch R. Abegg.

„ 774. Schönbeck, Dr., Leipzig, Jakobstrasse 4; durch R. Luther.

„ 775. Gros, Dr. Oscar, Assistent am Phys.-Chem. Institut Leipzig, Dorastrasse 20, p.; durch Julius Wagner.

Berichtigung.

Heft 1, Seite 24, Spalte 2, Zeile 20 und 21 v. u. lies: Pauli, Dr. H., jetzt: Ingenieur der Metallurgischen Gesellschaft, A.-G.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Herausgegeben von der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft,

unter Leitung von

Prof. Dr. R. ABEGG-Breslau.

Verlag von WILHELM KNAPP in Halle a. S.

Nr. 4. 23. Januar 1902. VIII. Jahrgang.

Die Zeitschrift für Elektrochemie erscheint wöchentlich einmal an jedem Donnerstag im monatlichen Umfang von etwa 6 Bogen. Das Abonnement kostet vierteljährlich Mk. 4,—. Für Mitglieder der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft kostenfrei. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post (Post-Zeitungs-Katalog Nr. 8485), sowie die Verlagsbuchhandlung von Wilhelm Knapp in Halle a. S., Mühlweg 19, entgegen; Inserate werden für die dreigespaltene Petitzeile mit 30 Pfg. berechnet. Bei Wiederholungen tritt Ermässigung ein.

Die Adresse der Redaktion für Manuskripte u. s. w. ist: Professor Dr. R. Abegg, Breslau, Kaiser Wilhelmstrasse 70. Alle **geschäftlichen Zusendungen** werden an Herrn Privatdozent Dr. H. Danneel, Aachen, Theresienstrasse 19, erbeten. Von Originalarbeiten werden, wenn andere Wünsche **auf den Manuskripten** oder **Korrekturbogen** nicht geäussert werden, den Herren Autoren 25 Sonderabdrücke zugestellt.

Inhalt des vierten Heftes.

Namen- und Sach-Register.

(Fortsetzung umseitig.)

Bei der Redaktion eingegangene Abhandlung:

P. Drude: Bemerkungen zu Versuchen des Herrn Urbasch (16. 1.).

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 4. 23. Januar 1902. VIII. Jahrgang.

Am Morgen des 14. Januar starb im 66. Lebensjahre infolge eines Herzleidens in Christiania der Professor der angewandten Mathematik

Cato Maximilian Guldberg.

Was der Verstorbene der Entwicklung der modernen Chemie durch die Entdeckung des Massenwirkungsgesetzes geleistet hat, das er in den klassischen Untersuchungen gemeinsam mit seinem ihm im Tode vorangegangenen Schwager Waage begründete, dafür legt der grosse Aufschwung der theoretischen Chemie beredteres Zeugnis ab, als jede persönliche Würdigung. Eine grosse Reihe weiterer grundlegender Arbeiten auf dem Gebiete der chemischen Thermodynamik erheben den Heimgegangenen in die Reihe der ersten Geister seiner uns so nahestehenden Wissenschaft. Ein seltener Charakterzug von ihm war es, dass er sich nie bemühte, seine wissenschaftlichen Erfolge zur Schau zu tragen, so dass viele seiner Arbeiten, in den Berichten der norwegischen Akademie verborgen, erst in unseren Tagen aufgefunden und der Vergessenheit entrissen worden sind.

Guldberg war eine aussergewöhnlich sympathische Persönlichkeit; liebenswürdig gegen jedermann, verbreitete er um sich einen Hauch der ihm eigenen Lebensfreudigkeit und Frische. Hierdurch, wie durch sein treffendes und klares Urteil in allen Fragen, war er der verehrte Mittelpunkt einer grossen Schar begeisterter Freunde, von denen er bis in die letzten Jahre seines Lebens jeden Herbst zu gemeinsamen Wanderungen und Jagdfahrten in die Berge seiner schönen nordischen Heimat umgeben war.

Er war einer der seltenen Menschen, die nur Freunde besitzen.

Ehre dem Andenken des grossen Forschers und edlen Mannes!

REPERTORIUM.

METALLE.

Die Reduktion von Aluminiumoxyd durch Calciumcarbid. S. A. Tucker und H. R. Moody (Journ. Soc. Chem. Industr. **20**, 970—971 [1901]). Verff. hatten kleine Mengen von Aluminium bekommen, wenn sie eine Calciumcarbidmischung mit Aluminiumoxyd im elektrischen Ofen erwärmten. Durch 26 quantitativ durchgeführte Versuche suchten sie die besten Bedingungen der Aluminiumgewinnung ausfindig zu machen. Die besten Resultate erhielten sie aus einer Mischung von 150 g Al_2O_3 + 200 g CaC_2 + 60 g Kohle mit 200 Amp., 50 Volt, 9 Minuten lange Einwirkung, besser noch bei 275 Amp., 50 Volt in 5 Minuten. Auch eine Mischung von 150 g Al_2O_3, 200 g CaC_2 und 30 g Kohle gab mit 250 Amp. und 60 Volt ganz gute Ausbeuten. Die besten Resultate ergab ein 8 bis 15 Minuten langes Erwärmen mit 325 Amp., 70 bis 80 Volt der obengenannten Mischung. Im übrigen ist aus den Versuchen folgendes zu schliessen. Aluminiumoxyd lässt sich durch Kohle allein nicht reduzieren, auch nicht bei den Temperaturen des elektrischen Ofens. Hinzufügung von Kalk — Kohlegemisch, wie zur Carbidbildung nötig, erhöht die Temperatur so sehr, dass Reduktion des Aluminiumoxyds stattfindet; ob man das Carbid in derselben Charge oder vorher für sich darstellt, ist gleichgültig, aber ersteres aus ökonomischem Grunde vorzuziehen. Länger als 12 bis 15 Minuten soll man nicht erhitzen,

da bei zu langem Erwärmen Aluminiumcarbid entsteht; das Metall wandelt sich leicht in Carbid um, die Metallgewinnung aus einmal entstandenem Aluminiumcarbid gelang nicht. Luft ist abzuschliessen, und das Aluminiumoxyd ist in Ueberschuss zu nehmen. H. D.

Blei-Tellur-Legierungen. Fay und Gillson. (Transact. of the Amer. Inst. of Min. Engin. Mexican. November-Heft 1901). Bei der Behandlung der Kupfersteine von Colorado mit Elektrolyse bleibt nach Abscheidung des *Cu* und *Ag* ein Rückstand, der zum grössten Teil aus tellurigsaurem *Na* besteht (neben Silikat und selenigsaurem *Na*). Aus dem Rückstand lässt sich das Tellur leicht in grosser Menge gewinnen. Das geschmolzene Tellur gleicht an Farbe dem Silber, an sonstiger physikalischer Beschaffenheit dem Antimon, lässt sich polieren, ist aber sehr spröde. Verff. suchten Verwendung für das Tellur und stellten Legierungen mit Blei und Antimon her. Diese waren oft sehr schwer schmelzbar, in einigen Fällen nur vor dem Gebläse. Die Vereinigung von Blei und Tellur geht mit einer starken Aenderung an freier Energie vor sich. H. D.

N. Kurnakow und N. Puschin, **Ueber Thalliumlegierungen** (Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **33**, 565—588. 1901). Die Ergebnisse dieser Untersuchung lassen sich am übersichtlichsten an der Hand der angeführten Fig. 15 bis 17 wiedergeben, in welchen als Abscissen die Zusammensetzung der flüssigen Phase (in Molekularprozenten) beim Erstarrungspunkt der betreffenden Legierungen und als Ordinaten die Erstarrungstemperaturen gewählt wurden.

Wenden wir uns zunächst den Legierungen des *Tl* mit *Na* zu und betrachten das Schmelzpunktsdiagramm Fig. 15. Wie aus demselben zu entnehmen ist, wird durch Zusatz von *Tl* zum *Na* eine Erniedrigung des Schmelzpunktes hervorgerufen, wobei die zugehörige Schmelzkurve eine Gerade darstellt.

Auf dieser ganzen Geraden *NaA* krystallisiert reines *Na* aus, während in dem sogen. eutektischen Punkte *A* sich reines *Na* und eine Verbindung desselben mit *Tl* ausscheidet. Die Zusammensetzung dieser Verbindung Na_xTl konnte nicht genau festgestellt werden, und es ist nur bekannt, dass der Faktor x zwischen 2 und 6 liegt.

Der Zweig *AB* stellt die Gleichgewichte der Schmelze mit dieser unbekannten Verbindung Na_xTl dar.

Im Punkte *B* tritt ein neuer Bodenkörper Na_2Tl auf, und die Kurve *BC* stellt die Gleichgewichte desselben mit der flüssigen Phase dar.

An diesen Zweig schliesst sich im Punkte *C* die Kurve *CMD* an, welche den interessanten Fall darstellt, dass eine feste Verbindung mit flüssigen Phasen im Gleichgewichte steht, deren Zusammensetzung sich in so weiten Grenzen ändert, dass zwischen dieselben auch die Zusammensetzung des festen Bodenkörpers fällt.

Fig. 15.

Fig. 16.

Sie ergiebt sich nämlich aus der Lage des Temperaturmaximums *M*, da am selben die flüssige Phase die gleiche Zusammensetzung haben muss, wie die feste. Da die zugehörige Abscisse gleich 50 Molekularprozenten ist, so

entspricht die Zusammensetzung der festen Verbindung der Formel *NaTl*.

Der Punkt *M* wird im Gegensatz zu den „eutektischen" *A* und *D* als ein „dystektischer" bezeichnet und entspricht der höchsten Schmelztemperatur des betreffenden Diagramms.

Schliesslich in *D* haben wir einen zweiten eutektischen Punkt, und die fast gerade Linie *DTl* entspricht den Schmelzpunkterniedrigungen des

Fig. 17.

Thalliums, welche durch wachsende Zusätze von *Na* hervorgerufen werden

Die Ergebnisse obiger Schmelzpunktbestimmungen wurden vollauf bestätigt durch mikroskopische Untersuchung der entsprechenden Bodenkörper.

In ganz analoger Weise stellt Fig. 16 die Schmelzpunktverhältnisse der Thallium-Kaliumlegierungen dar und Fig 17 giebt die Schmelzpunktdiagramme der Thalliumlegierungen mit Cadmium, Zinn und Quecksilber.

Aus dem Vergleich der Ergebnisse dieser Messungen mit den früheren Untersuchungen des einen der Verfasser, in welchen das Verhalten der Legierungen der Alkalimetalle studiert wurde, stellte es sich heraus, dass das Thallium in den Legierungen mit *Na*, *K*, *Sn* und *Cd* sich analog den schweren Metallen verhält, wogegen es in den Legierungen mit *Hg*, *Pb* und *Bi* die Rolle eines Alkalimetalls spielt. Zawidzki.

N. Kurnakow und N. Puschin, **Ueber Kalium-Natriumlegierungen** (Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **33**, 588—592. 1901). Wie aus dem in Fig. 18 mitgeteilten Diagramm zu

Fig 18.

entnehmen ist, zeigt die Schmelzpunktskurve der Gemische dieser beiden Metalle zwei ausgezeichnete Punkte. Einen Uebergangspunkt *A*, entsprechend dem Verhältnis $Na : K = 1,5 : 1$, und einen eutektischen Punkt *B*, welcher dem Atomverhältnis $Na : K = 1 : 2$ entspricht.

Daraus, dass die Zweige *NaA* und *BK* konvex gegen die Abscissenaxe verlaufen, schliessen die Verfasser auf das Auskrystallisieren in diesen Gebieten statt der reinen Metalle eines isomorphen Gemisches derselben. Schliesslich stellt der Zweig *AB* die Gleichgewichte zwischen einer Verbindung des Natriums mit Kalium und der flüssigen Phase dar. Die Zusammensetzung dieser fraglichen Verbindung liess sich nicht genau angeben. Am wahrscheinlichsten wird sie der Formel Na_3K_2 entsprechen, kann aber auch gleich Na_2K sein. Zawidzki.

ANORGANISCHE VERBINDUNGEN.

Ueber die Bildung von Ozon. A. Chassy (Comptes rendus **133**, 789—791 [1901]). Lässt man dunkle Entladungen durch Sauerstoff fliessen, so wandelt er sich zuerst schnell, dann immer langsamer in Ozon um, bis zu einem Gleichgewicht, wo das Ozon ebenso schnell zersetzt wie gebildet wird. Verf. studierte diese Verhältnisse in einem Berthelotschen Ozonisator bei konstanter Temperatur (20°) und konstanten Strommengen pro Sekunde. Die erste wichtige

Erscheinung war die, dass die Grenze des Wachstums der Ozonmenge im Sauerstoff unabhängig ist von der Stromstärke. Ein schwacher Strom kann stets dasselbe Resultat hervorbringen, wie ein starker, man muss nur denselben lange genug einwirken lassen, oder in kontinuierlich arbeitenden Apparaten das Gas langsam genug cirkulieren lassen. Umstehende Tabelle, die für verschiedene Stromstärken Gültigkeit hat, enthält zunächst die Dauer; als Einheit ist die Zeit gewählt, die nötig ist, um $^1/_2\,^0/_0$ des Sauerstoffes in Ozon bei der betreffenden Stromstärke umzuwandeln. Die zweite Reihe enthält die nach dieser Zeit erhaltenen Ozonmengen, die dritte zeigt das Fallen der Ausbeute mit der Dauer der Einwirkung.

Dauer	Ozon erhalten	Wachstum pro Zeiteinheit	Dauer	Ozon erhalten	Wachstum pro Zeiteinheit
1	5	4,1	10	31,5	1,5
2	9,1	3,6	12	34,5	1,45
3	12,7	3,4	14	37,4	1,1
4	16,1	3,1	20	44	0,625
5	19,2	3,0	36	54	0,44
6	22,2	2,8	60	64,5	0,86
7	25	1,8	90	70,5	0,2
8	27,2	2,1	120	73	0,08

Man sieht, dass die pro Zeiteinheit entstehende Ozonmenge stark mit der Zeitdauer abnimmt. In einem Koordinatensystem „Dauer — Ozonmenge“ eingeordnet, nähert sich die Ozonmenge einem Maximum, und zwar demselben bei den verschiedensten Strommengen. H. D.

Elektrolyse des Ammoniumchlorides, gelöst in flüssigem Ammoniak. H. Moissan (Comptes rendus **133**, 713—714 [1901]). Moissan veröffentlicht hier schon 1898 angestellte Versuche, die jetzt nicht viel Neues mehr bringen. Bei —50° ist Ammoniumjodid sehr leicht, Ammoniumbromid ziemlich leicht, Ammoniumchlorid schwach und Ammoniumfluorid fast gar nicht löslich. Reines Ammoniak leitet im flüssigen Zustande fast nicht, sobald aber Ammoniumchlorid gelöst ist, entwickelt sich am positiven Pol Chlor, das sich zu einer gelben Flüssigkeit löst, am negativen Pol reiner Wasserstoff; das Chlor wirkt nicht auf das Ammoniak unter Stickstoffentbindung, wie es bei gewöhnlicher Temperatur der Fall ist. Auch elektrolytisch abgeschiedenes Jod wirkt, wie auch Ruff fand, bei Temperaturen von —60° bis —80° nicht auf flüssiges Ammoniak, wohl aber nach Hugo (Ann. de Chim. et de Phys. [7] **21**, 23 [1900]), bei —33,5°, wo sich eine Verbindung $NJ_3\,3NH_3$ bildet. Feste Jodkrystalle wirken ähnlich; unter —70° greift Ammoniak die Krystalle nicht an, bei höherer Temperatur dagegen findet deutliche Einwirkung statt. H. D.

Zersetzung von Calciumammoniak und Lithiumammoniak durch Ammoniumchlorid. H. Moissan (Comptes rendus **133**, 715—717 [1901]). Diese Versuche rein chemischer Natur sind für die Frage nach der Existenz von Ammonium, NH_4, von Interesse. Calciumammonium, $Ca(NH_3)_4$ reagiert auf Ammoniumchlorid bei —80° nach der Formel

$$2\,NH_4Cl + Ca(NH_3)_4 = CaCl_2 + 4\,NH_3 + (2\,NH_3 + H_2),$$

und die analoge Lithiumverbindung nach der Formel

$$NH_4Cl + LiNH_3 = LiCl + NH_3 + (NH_3 + H).$$

Das durch die Reaktion frei werdende NH_4 ist also nach diesen Versuchen auch bei —80° nicht beständig. H. D.

Auch bei der **Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die Ammoniakmetalle** kam Moissan zu dem gleichen Ergebnis (Comptes rendus **133**, 771—774 [1901]). Er hoffte, durch die Reaktion

$$2\,LiNH_3 + H_2S = Li_2S + 2\,NH_4$$

Ammonium zu erhalten. Sowohl bei diesem, wie bei einem ähnlichen Versuch mit Calciumammonium entstand Wasserstoff und Ammoniak quantitativ nach der Gleichung

$$2\,LiNH_3 + H_2S = Li_2S + 2\,NH_3 + H_2.$$

H. D.

Studie über Ammoniumamalgam. H. Moissan (Comptes rendus **133**, 803—808 [1901]). Das Amalgam wurde dadurch hergestellt, dass man Natriumamalgam auf eine Lösung von Ammoniumchlorid in flüssigem Ammoniak bei —35° einwirken liess. Der Regulus wurde auf —80° abgekühlt und liess sich bei dieser Temperatur leicht behandeln. Er wurde mehrere Male mit wasserstoffgesättigtem Aether bei —80° gewaschen, in ein Glasgefäss gebracht, das mit der Luftpumpe leergepumpt wurde. Bei —80° bis —90° entwickelte sich kein Gas. Dann wurde allmählich erwärmt. Bei —40° zeigten sich flüssige Quecksilberkugeln, der Regulus verflüssigte sich, und fing bei —30° an sich auszudehnen. Bei +15° erfüllt er etwa das 25 bis 30fache Volumen als bei —80°. Es entwickelte sich Gas unter erheblicher Wärme-Entwicklung, und zwar 66,5 ccm NH_3 und 33,45 Wasserstoff im Mittel von sieben Versuchen, d. h. ein Volumen Wasserstoff und zwei Volumina NH_3, wie der Formel

$$2\,NH_4 = 2\,NH_3 + H_2$$

entspricht. Verf. schliesst hieraus nicht, dass es ein Ammoniumamalgam gebe, sondern, dass man es hier mit einem Ammoniakhydrid zu thun habe, ähnlich dem von Troost in Hautefeuille isolierten Natriumhydrid Na_2H. Dem Referent scheinen aber Moissans Gründe nicht ganz unanfechtbar zu sein, auch lässt er diese Auffassung in seiner Zusammenfassung unerwähnt. H. D.

D. Dobroserdow, **Ueber die Doppelsalze des Quecksilberjodids mit Nickeljodid und Kobaltjodid** (Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **33**, 303—310). Mit Nickeljodid bildet Quecksilberjodid zwei Doppelsalze: $NiJ_2 \cdot 2\,HgJ_2 \cdot 6\,H_2O$ und $NiJ_2 \cdot HgJ_2 \cdot 6\,H_2O$. Das erste wird erhalten, wenn man eine ziemlich konzentrierte Lösung von NiJ_2 mit HgJ_2 sättigt und die so entstandene Lösung des Doppelsalzes im Vakuum über Schwefelsäure verdunsten lässt. Dabei scheiden sich schmutziggrüne Krystalle aus, welche von Wasser zersetzt werden, sehr hygroskopisch sind und schon durch Verreiben im Möser in die beiden Einzelsalze sich spalten. Das zweite Doppelsalz: $NiJ_2 \cdot HgJ_2 \cdot 6\,H_2O$ wird aus der nach Abscheidung der ersteren erhaltenen Mutterlauge durch weitere Verdunstung des Wassers erhalten. Die graugrünen Krystalle sind gleichfalls hygroskopisch, in Alkohol und Aceton leicht löslich, aber werden — im Gegensatz zum ersten Doppelsalz — von Wasser nicht zersetzt.

Die Doppelsalze des Kobaltjodids: $CoJ_2 \cdot 2\,HgJ_2 \cdot 6\,H_2O$ und $CoJ_2 \cdot HgJ_2 \cdot 6\,H_2O$ sind denen des Nickels vollkommen analog. Die Krystalle des ersteren sind im auffallenden Lichte schwarz, im durchfallenden Lichte rot; die Lösung ist dunkelgrün (ein deutlicher Beweis, dass die $Co^{\cdot\cdot}$-Ionen als solche verschwunden sind. Ref.). Das Salz $CoJ_2 \cdot HgJ_2 \cdot 6\,H_2O$ konnte im reinen Zustand nicht isoliert werden.

M. Centnerszwer.

D. Dobroserdow, **Ueber die Isomerie des Quecksilberjodids** (Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **33**, 384—387). Verf. wiederholte die Castleschen Versuche über den Uebergang der roten Modifikation des Quecksilberjodids in die gelbe beim Abkühlen in fester Kohlensäure. Er kommt zu dem Schlusse, dass diese Farbenänderung nicht einer Umwandlung entspricht, da die Umwandlung der gelben Modifikation in die rote mit positiver Wärmetönung (3,0 cal. nach Berthelot) verbunden ist. (Es wäre jedoch denkbar, dass die Umwandlungswärme bei niederen Temperaturen ihr Zeichen ändert. Ref.)

M. Centnerszwer.

D. Dobroserdow, **Ueber die Typen der Doppelsalze des Quecksilberjodids mit Metalljodiden im Zusammenhang mit der Wertigkeit der letzteren** (Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **33**, 387—393). Die Doppelsalze des Quecksilberjodids mit Jodiden anderer Metalle werden in zwei Gruppen geteilt: zur ersten gehören die Doppeljodide der allgemeinen Form: $MHgJ_3$ (wo M ein einwertiges Metall bezeichnet), zur zweiten diejenigen von der allgemeinen Form M_2HgJ_4.

Beide Gruppen werden erhalten aus wässerigen Lösungen der betreffenden Jodide: die

$MHgJ_3$		M_2HgJ_4	
$NaHgJ_3$	(Bonsdorff)	$Li_2HgJ_4 \cdot 9\,H_2O$	(Dobroserdow)
$KHgJ_3 \cdot H_2O$	(Bonsdorff, Pawlow)	$K_2HgJ_4 \cdot 2\,H_2O$	(Boullet, Pawlow)
$NH_4HgJ_3 \cdot H_2O$	(Boullet)	$(NH_4)_2HgJ_4$	
$HHgJ_3$	(Boullet)	Cu_2HgJ_4	(Meysel)
		Ag_2HgJ_4	„
$Mg(HgJ_3)_2$	(Boullet)	$MgHgJ_4$	(Boullet)
$Ca(HgJ_3)_2$	„	$CaHgJ_4$	„
$Sr(HgJ_3)_2$	„	$SrHgJ_4$	„
$Ba(HgJ_3)_2$	„	$BaHgJ_4$	„
$Zn(HgJ_3)_2$	(Bonsdorff)	$ZnHgJ_4$	(Bonsdorff)
$Ni(HgJ)_3 \cdot 6\,H_2O$	(Dobroserdow)	$NiHgJ_4 \cdot 6\,H_2O$	(Dobroserdow)
$Co(HgJ_3)_2 \cdot 6\,H_2O$	„	$CoHgJ_4 \cdot 6\,H_2O$	„
$Mn(HgJ_3)_2 \cdot 6\,H_2O$	„		

erste aus quecksilberjodidreichen, die zweite aus quecksilberjodidärmeren Lösungen. Die Salze der ersten Gruppe werden durch Wasser nicht zersetzt (sie sind demnach „komplex“ im eigentlichen Sinne des Wortes), diejenigen der zweiten dagegen lassen in Berührung mit Wasser sofort oder nach längerem Stehen Quecksilberjodid sich ausscheiden. Es wird weiter beabsichtigt, die komplexen Salze der dreiwertigen Metalle mit Quecksilberjodid zu erhalten.

M. Centnerszwer.

N. A. Orlow, **Ueber einen neuen Fall der Bildung des blauen (oder grünen) Wöhlerschen Schwefels** (Journ. d Russ. Phys.-Chem. Ges. **33**, 397—399). Der Verf. geht von der Analogie des Schwefels mit Sauerstoff aus: der blaue Schwefel soll demnach dem (im flüssigen Zustand blauen) Ozon analog sein; wenn die Formel des gewöhnlichen Schwefels $S_{2\,m}$ lautet, so soll die Formel der blauen Schwefelmodifikation $S_{3\,m}$ sein. (Es ist jedoch bekannt, dass alle Modifikationen des Schwefels in Lösung und in Dampfform gleiches Molekulargewicht zeigen, was für Sauerstoff und Ozon keine Geltung hat. Ref.) Der blaue Schwefel wurde erhalten durch Einwirkung des Schwefelchlorürs auf Sulfide von Cadmium und Wismut. Der Verf. stellt im Sinne seiner Hypothese diesen Vorgang durch folgende Gleichung dar:

$$(S_2Cl_2)_m + (CdS)_m = (CdCl_2)_m + S_{3\,m}.$$

M. Centnerszwer.

N. A. Orlow, **Ueber die Reaktion bei der Bildung der grünen Modifikation des Schwefels** (Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **33**, 400—403). Der blaue Schwefel hält sich nur unter Benzol; beim Uebergiessen mit Alkohol oder beim Trocknen geht er sofort in die gelbe Modifikation über. Aehnlich wie Alkohol wirkt auch Wasser; Schwefelkohlenstoff, Toluol und Xylol wirken dem Benzol ähnlich. Die blaue Modifikation ist unlöslich in allen Lösungsmitteln; Schwefelkohlenstoff wird in Berührung mii ihr nur schwach grünlich gefärbt. (Dieses muss als sehr auffallend bezeichnet werden, da der blauen Modifikation wegen der

Unbeständigkeit die grössere Löslichkeit theoretisch zukommen müsste; es handelt sich also vielleicht um eine geringe Lösungsgeschwindigkeit, welche von der Umwandlungsgeschwindigkeit übertroffen wird? Ref.) Die ausgeführten Analysen bestätigen die Reaktionsformel:

$$CdS + S_2Cl_2 = CdCl_2 + S_3.$$

M. Centnerszwer.

SPRECHSAAL.

In Nr. 1 des VIII. Jahrganges beschreibt F. Haber einen Regulierwiderstand für Starkstrom, der aus von Wasser durchflossenen Nickelinröhren mit Gleitkontakten besteht. Ein derartig konstruierter Widerstand ist bereits seit längerer Zeit bei meiner Starkstromanlage im elektrochemischen Laboratorium zu Zürich in Gebrauch, nur mit dem Unterschiede, dass hier Messingröhren statt Nickelinröhren angewandt sind. Eine Priorität für derartige Widerstände möchte ich hierdurch nicht reklamieren, da ja die Röhrenwiderstände von Haber bereits 1896 angewendet worden sind. Zweck dieser Zeilen ist vielmehr, die Angaben Habers über die ausgezeichnete Leistungsfähigkeit solcher Widerstände nur vollauf zu bestätigen. Es ist geradezu überraschend, welche enormen Belastungen derartige Widerstände vertragen, und wie einfach und exakt sich grosse Stromstärken damit regulieren lassen. Die Wandstärke unserer Messingröhren beträgt etwa 0,5 mm, und wir haben dieselben bis zu 1000 Amp. dauernd belasten können, ohne dass das ausfliessende Wasser mehr als Blutwärme annimmt. Für den Laboratoriumsgebrauch sind solche Widerstände für Hochstrom unbedingt allen anderen vorzuziehen; warum sich dieselben in den elektrotechnischen Anlagen der Praxis nicht einbürgern, ist mir unverständlich. Von einer Seite wurde mir mitgeteilt, der Elektrotechniker scheue sich, Wasserleitungsanlagen auf das Schaltbrett zu bringen; ob dies berechtigt oder nicht berechtigt ist, entzieht sich meiner Beurteilung.

Zürich, 11. Januar 1902.

Richard Lorenz.

Wie wir erfahren, soll die Kesselsteinbildung dauernde Benutzung der Röhrenwiderstände verhindern. Red.

NEUE BÜCHER.

Jahrbuch der Chemie. Bericht über die wichtigsten Fortschritte der reinen und angewandten Chemie. Herausgegeben von Richard Meyer-Braunschweig. X Jahrgang 1900. Verlag von F. Vieweg & Sohn, Braunschweig. 1901. 565 Seiten. Preis geheftet 14 Mk., gebunden in Leinwand 15 Mk., in Halbfranz 16 Mk.

Das Jahrbuch enthält die Kapitel: Physikalische Chemie von F. W. Küster-Clausthal; anorganische Chemie von W. Muthmann-München; organische Chemie von C. A. Bischoff-Riga; physiologische Chemie von F. Röhmann-Breslau; pharmaceutische Chemie von H. Beckurts-Braunschweig; Nahrungs- und Genussmittel von H. Beckurts-Braunschweig; Agrikulturchemie von M. Märker und W. Naumann-Halle; Metallurgie von E. F. Dürre und F. von Kügelgen-Aachen; Brenn- und Explosivstoffe, anorganisch-chemische Technik von C. Häussermann-Stuttgart; Technologie der Kohlehydrate und Gärungsgewerbe von M. Märker, W. Naumann und E. H. Schultze-Halle; Technologie der Fette und Erdöle von J. Lewkowitsch-London; Teer- und Farbenchemie von R. Meyer-Braunschweig; chemische Technologie der Spinnnfasern von P. Friedländer-Wien; Photographie von J. M. Eder und E. Valenta-Wien.

Es ist jedenfalls ein Kunststück, das so überaus reichhaltige Material eines Jahres in kaum 36 Druckbogen zu verarbeiten. Dass sich das Jahrbuch in den zehn Jahren seines Erscheinens auf ungefähr demselben Umfange hat halten können, ist gewiss in mancher Beziehung von Vorteil; Ref. glaubt aber nicht, dass dies noch längere Zeit möglich sein wird, falls die geistige Produktion auf dem Gebiete der Chemie noch weiter so wächst wie seit 1890, wenn nicht das Jahrbuch zu einer nach Stichwörtern geordneten Litteraturübersicht werden soll; dann aber dürfte uns wieder ein Jahrbuch für die gesamte Chemie fehlen, in dem der Leser sich über den Fortschritt auf denjenigen Gebieten der Chemie, die seinem persönlichen Interesse ferner liegen, orientieren kann, ohne auf die Originalarbeiten zurückgreifen zu müssen. In vorliegendem Bande ist allerdings dieser Fehler noch nicht sehr fühlbar, wenn auch z. B. in der physikalischen Chemie Arbeiten haben unberücksichtigt bleiben müssen, die das Bild des Fortschrittes auf diesem Gebiete vervollständigt hätten. Es ist ja ganz unmöglich, in 52 Seiten die ganze physikalische Chemie und Elektrochemie zu bearbeiten, wenn der Verfasser nicht in den anderen Fehler verfallen will, nämlich die Bearbeitung zu einer Ueberschriften-Zusammenstellung werden zu lassen, wie es teilweise im Teil anorganische Chemie der Fall ist. Der Verfasser der physikalischen Chemie war also gezwungen, Auswahl zu treffen, und dass diese Auswahl eine vorzügliche ist, braucht denjenigen unserer Leser, die die älteren Jahrgänge kennen, wohl nicht erst versichert zu werden. Jedenfalls muss man die Kunst der Verfasser sowohl dieses Kapitels, wie der übrigen, besonders auch des Kapitels Metallurgie, bewundern, dass sie es fertig gebracht haben, mit dem geringen, ihnen zur Verfügung stehenden Raume auszukommen, ohne wichtige Veröffentlichungen unberücksichtigt zu lassen; denn es ist ganz besonders schwer, sich so kurz und präcise auszudrücken, und es steckt deshalb sehr viel Arbeit in dem Jahrbuche. In dem Kapitel über anorganisch-chemische Technik fällt auch manches durch Abwesenheit auf, doch ist auch hier die Auswahl so

gut getroffen, wie es bei dem geringen Raume nur möglich ist. — Zusammenfassend kann gesagt werden, dass das Jahrbuch so vorzüglich (wie ja bisher immer) ist, wie unter den gegebenen Verhältnissen überhaupt möglich ist, und dass die ungeheure, darin steckende Arbeit bewundernswert ist; aber es fragt sich, ob nicht ein Abgehen von dem Usus in Bezug auf die Stärke des Bandes wegen der so stark wachsenden chemischen Litteratur zu Gunsten der Ausführlichkeit und der Vollständigkeit dem Publikum das Buch wertvoller, den Mitarbeitern aber die Arbeit leichter machen würde.

H. D.

Die Normalelemente und ihre Anwendung in der elektrischen Messtechnik. Von W. Jaeger. Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S. 1902. VIII und 131 Seiten. Preis 6 Mk.

Eine Monographie der Normalelemente, dieser im Verein mit geaichten Widerständen heute für die Technik und Wissenschaft gleich unentbehrlichen Messgrundlage, darf in mehr als einer Hinsicht freudig begrüsst werden. Einmal bietet die Theorie der Normalelemente eine Fülle interessantester elektrochemischer Betrachtungen, und dann bringt auch die praktische Ausführung so vieles, was bei der Anwendung der Elemente zu kennen wichtig ist, dass dem Techniker die Vollkommenheit der wissenschaftlichen Durcharbeitung ebenso imponieren wird, wie dem Theoretiker ihre Uebersetzung in die Praxis. Und besonders darf man sich freuen, dass ein so berufenes Mitglied der Physikalischen Reichsanstalt das Thema behandelt, zu dessen Förderung er durch eigene Untersuchungen so wesentlich beigetragen hat. Der Inhalt zerfällt in die folgenden vier Abschnitte: Definition und Einteilung der Normalelemente; Theorie der Normalelemente; spezieller Teil: Besprechung der einzelnen Elemente; Aichung und Anwendung der Normalelemente. Eine Behandlung der neuerdings so vervollkommneten Kompensationsapparate ist hierbei eine dankenswerte Beigabe. Ein Anhang bringt Tabellen, Litteraturverzeichnis und Register mit einer Vollständigkeit und Gründlichkeit, wie man sie ebenso jedem einzelnen Teile dieses theoretisch wie praktisch gleich lehrreichen und nützlichen Buches nachrühmen darf.

R. A.

Physikalische Chemie für Anfänger. Von Ch. M. van Deventer. Zweite Auflage, besorgt von E. Cohen. Verlag von van Looy, Amsterdam, und W. Engelmann, Leipzig. 1901. 168 Seiten. Preis gebunden 4 Mk.

Das nach seinem ersten Erscheinen 1897 jetzt in zweiter Auflage vorliegende Büchlein giebt in acht Kapiteln eine in jeder Hinsicht zuverlässige und geschickte Einführung in das Gebiet der physikalischen Chemie unter folgenden Ueberschriften: 1. Definitionen; 2. Grundgesetze über die Zusammensetzung; 3. über das Verhalten der Gase; 4. einige Punkte aus der chemischen Wärmelehre; 5. Lösungen; 6. einige Punkte aus der chemischen Elektrizitätslehre; 7. Lichterscheinungen; 8. das periodische System. Das für uns interessanteste sechste Kapitel muss sich leider mit einem Raume von nicht mehr als acht Seiten begnügen und geht nicht über eine sehr knappe Darstellung der Dissociationstheorie hinaus, die allerdings dem Umfange des übrigen entspricht; es ist nur zu bedauern, dass nicht ein Wort über den wichtigen Zusammenhang von chemischer Reaktion und galvanischer Stromerzeugung sich hier findet. Zur Erlernung der physikalisch-chemischen Anfangsgründe kann aber abgesehen davon das Buch nur empfohlen werden.

R. A.

FRAGEKASTEN.

(Die einlaufenden Fragen werden anonym wiedergegeben. Die Antworten, anonym oder gezeichnet, sollen in der Regel nicht vor dem folgenden Hefte erscheinen, um einer allgemeinen Beteiligung dabei Zeit und Gelegenheit zu geben.)

Antwort 2.

Im Fragekasten dieser Zeitschrift (**8**, 23) werden gegen die von mir abgeleitete Formel für die elektromotorische Kraft des Bleiakkumulators [1]) Bedenken erhoben, zu denen ich im folgenden Stellung nehmen möchte, um so mehr, als in der diesbezüglichen Antwort (diese Zeitschrift **8**, 39) diese Bedenken von hochgeschätzter Seite als wohl begründet angesehen werden, und auch die letzte Zuschrift (diese Zeitschrift **8**, 52) mir nicht den Kernpunkt der Sache getroffen zu haben scheint. Es handelt sich um eine Frage von prinzipieller Bedeutung; sehen wir zunächst von dem speziellen Falle des Bleiakkumulators ab, so lautet sie in ihrer allgemeinen Form: Wie gross ist die maximale Arbeit bei Abladung eines Metalli-Ions zu Metallo-Ion, oder, was dasselbe ist, wie führen wir ein Metalli-Ion reversibel in das Metallo-Ion über? Vor allem ist es klar, dass sich Metalli- und Metallo-Ionen nur dann ohne gleichzeitige Gegenwart des betreffenden Metalles als Bodenkörpers (vorausgesetzt, dass dessen Löslichkeitsgrenze überschritten wird) im stabilen Zustande befinden können, wenn die Konzentration der Metalli-Ionen grösser oder ebenso gross ist, als es der Gleichgewichtskonzentration der Metallo-Ionen entspräche, da andernfalls das Metallo-Ion spontan in Metall und Metalli-Ion zerfallen würde. Im singulären Fall des Gleichgewichtes stellt also die Konzentration der Metalli-Ionen die untere Grenze dar, bei welcher — bei festgehaltener Konzentration der Metallo-Ionen — letztere ohne freiwillige Abscheidung von Metall eben noch existenzfähig sind.

Für den speziellen Fall des Gleichgewichtes zwischen Metall und seinen verschiedenwertigen Ionen lässt sich nun das Metalli-Ion auf einem unbestritten reversiblen Wege dadurch in Metallo-Ion überführen, dass man es zunächst zu Metall abladet, und dieses dann zu Metallo-Ion aufladet. Nehmen wir beispielsweise an, dass ein Metall vier- und zweiwertige Ionen zu entsenden vermag, so beträgt im Gleichgewichte

1) Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 731 (1901).

die Arbeit für die Abladung eines höherwertigen zum minderwertigen Ion

$$(1) \qquad A = RT \ln \frac{[M^{\cdots\cdot}]'}{C_{M_i}} + RT \ln \frac{C_{M_o}}{[M^{\cdot\cdot}]'},$$

wobei $[M^{\cdots\cdot}]'$ und $[M^{\cdot\cdot}]'$ die betreffenden Gleichgewichtskonzentrationen, C_{M_i} und C_{M_o} die Lösungstensionen des Metalles M bezüglich der mehr- und minderwertigen Ionen bedeuten.

Will man nun im allgemeinen Falle überschüssiger Metalli-Ionen ein Metalli-Ion beliebiger Konzentration $[M^{\cdots\cdot}]$ reversibel auf dem eben beschriebenen Wege — Abladung zu Metall und dessen Aufladung zu Metallo-Ion — in ein Metallo-Ion beliebiger Konzentration $[M^{\cdot\cdot}]$ überführen, so stösst man auf die scheinbare Schwierigkeit, dass das aus der Metalli-Metallo-Lösung durch Abladung ausgeschiedene Metall irreversibel wieder in Lösung gehen müsste, dass also der für den speziellen Fall des Gleichgewichts reversible Weg im allgemeinen Fall beliebiger Konzentrationsverhältnisse irreversibel wäre. Aus diesem Grunde hält Professor Abegg (Fragekasten dieser Zeitschrift loc. cit.) die der Formel 1 ganz analoge und auf demselben Wege abgeleitete, aber allgemeinere Gleichung[1]) für die Arbeit bei der reversiblen Abladung von Metalli- zu Metallo-Ionen beliebiger Konzentration

$$(2) \qquad A = RT \ln \frac{[M^{\cdots\cdot}]}{C_{M_i}} + RT \ln \frac{C_{M_o}}{[M^{\cdot\cdot}]}$$

und daher auch die Folgerungen, die ich in der ersten Publikation aus dieser Gleichung zog, für unrichtig. Ich kann dieser Auffassung nicht beistimmen. Die erwähnte Schwierigkeit fällt nämlich meiner Ansicht nach sofort weg, wenn wir den Vorgang so leiten, dass niemals Metall thatsächlich ausgeschieden wird, sondern unmittelbar gleichzeitig mit seinem Entstehen (reversible Abladung) sofort reversibel zu Metallo-Ion aufgeladen wird. Das Metall spielt die Rolle eines unausgesetzt entstehenden und verschwindenden Bodenkörpers. Ob ein solcher Vorgang thatsächlich experimentell verifiziert werden kann, ist wohl eine Frage zweiter Ordnung, aber immerhin darf vielleicht darauf hingewiesen werden, dass die gegenseitige Auf-, resp. Abladung zwischen verschiedenwertigen Ionen desselben Metalles durch den elektrischen Strom vielleicht gerade in der geschilderten Weise, also auf dem Umwege intermediär sich bildenden und verschwindenden Metalles, vor sich geht[2]).

Aber noch auf andere, exaktere Weise lässt sich, glaube ich, die Richtigkeit der Gleichung 2 und die Reversibilität des Weges, der zu der Gleichung führte, nachweisen. Wir haben ein Metall, umgeben von einer Metalli-Metallolösung beliebiger Konzentration $[M^{\cdots\cdot}]$ und $[M^{\cdot\cdot}]$. Um nun das Metalli-Ion $[M^{\cdots\cdot}]$ reversibel in Metallo-Ion von der Konzentration $[M^{\cdot\cdot}]$ überzuführen, bringen wir es zunächst reversibel auf jene Konzentration, die mit dem Metallo-Ion der Konzentration $[M^{\cdot\cdot}]$ bei Gegenwart von Metall M als Bodenkörper in Gleichgewicht wäre; diese Konzentration sei $[M^{\cdots\cdot}]'$. Die hierbei geleistete Arbeit ist bekanntlich:

$$(3) \qquad A_1 = RT \ln \frac{[M^{\cdots\cdot}]}{[M^{\cdots\cdot}]'}.$$

Das Metalli-Ion von der Konzentration $[M^{\cdots\cdot}]'$ können wir nun an der Metallplatte M unter thatsächlicher intermediärer Abscheidung von Metall M auf wohl zweifellos reversiblem Wege in das Metallo-Ion $[M^{\cdot\cdot}]$ überführen, wobei nach Gleichung 1 die Arbeit geleistet wird:

$$(4) \qquad A_2 = RT \ln \frac{[M^{\cdots\cdot}]'}{C_{M_i}} + RT \ln \frac{C_{M_o}}{[M^{\cdot\cdot}]}.$$

In Summa also haben wir für die reversible Arbeit der Abladung des Metalli-Ions $[M^{\cdots\cdot}]$ zum Metallo-Ion $[M^{\cdot\cdot}]$:

$$(5) \qquad A = A_1 + A_2 = RT \ln \frac{[M^{\cdots\cdot}]}{C_{M_i}} + RT \ln \frac{C_{M_o}}{[M^{\cdot\cdot}]}$$

also dieselbe Formel, die wir früher (Gleichung 2) ohne Zuhilfenahme des Umweges durch die betreffende Gleichgewichtskonzentration erhalten haben. Und da wir wohl den Satz aussprechen können, dass, wenn auf zwei verschiedenen Wegen, von denen der eine sicherlich reversibel ist, dieselbe Arbeit geleistet wird, auch der andere Weg notwendig reversibel verlaufen muss, so scheint mir hiermit gleichzeitig bewiesen zu sein, dass auch in einer Lösung von Metallo- und Metalli-Ionen beliebiger Konzentration, die natürlich mit dem betreffenden Metalle durchaus nicht im Gleichgewicht ist, die unausgesetzte Abladung der Metalli-Ionen zu Metall bei gleichzeitiger Aufladung zu Metallo-Ionen — entgegen der kürzlich im Fragekasten geäusserten Ansicht — ein reversibler Vorgang ist.

Der experimentelle Beleg für die Richtigkeit der Gleichung 2 liesse sich durch Messung der elektromotorischen Kraft einer Kette nach dem Schema

Unangreifbare Elektrode	Metalli-Ionen (im Ueberschuss) Metallo-Ionen	$ZnSO$	Zn

erbringen, nur müssten die beiden Lösungstensionen des Metalles bekannt sein, wie dies z. B. bei Quecksilber der Fall ist. Luther[1]) hat, im speziellen Falle des Kupfers, die mit Gleichung 2 identische thermodynamische Beziehung

$$\text{E. M. K.}_{[Cu^{\cdot}] \to [Cu^{\cdot\cdot}]} \text{ (unangreifbare Elektrode)}_{\text{überschüssig}}$$
$$= \text{E. M. K.}_{[Cu^{\cdot}] \to Cu_{\text{met}}} + 2\,\text{E. M. K.}_{Cu_{\text{met}} \to [Cu^{\cdot\cdot}]}$$

experimentell sehr exakt bestätigt gefunden.

---

1) Vergl. Luther, Zeitschr. f. phys. Chemie **34**, 488; **36**, 385; Abel, Zeitschr. f. anorg. Chemie **26**, 366

2) Eben weil die Thermodynamik keinen Einblick in den Mechanismus des betreffenden Vorganges giebt, so kann durch thermodynamische Erwägungen nicht irgend einem bestimmten Mechanismus präjudiciert werden. Würde man also die Möglichkeit des oben beschriebenen Vorganges (intermediäre Bildung von Metall) z. B. an einer von Ferri-Ferrosulfatlösung umspülten reversiblen Platinelektrode leugnen, so hätte man sich damit implicite für den Mechanismus der direkten Auf-, resp. Abladung zwischen Ferro- und Ferri-Ionen entschieden, was nicht angängig ist.

1) Zeitschr. f. phys. Chemie **34**, 493.

Was nun die spezielle Anwendung der Gleichung 2 auf den Akkumulator anbelangt, so beträgt nach dem Vorhergehenden die Arbeit an der Superoxydelektrode (Abladung von Plumbi- zu Plumbo-Ion) thatsächlich:

$$A_1 = RT \ln \frac{[Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}]_1}{C_{Pb_i}} + RT \ln \frac{C_{Pb_o}}{[Pb^{\cdot\cdot}]},$$

wo C_{Pb_i} und C_{Pb_o} die Lösungstensionen von Blei (nicht von Bleisuperoxyd, wie der Fragesteller meint) in Bezug auf Plumbi- und Plumbo-Ionen bedeuten; $[Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}]_1$ ist die Plumbikonzentration an der Superoxydelektrode, $[Pb^{\cdot\cdot}]$ die Plumbokonzentration im Elektrolyten ($PbSO_4$ ist Bodenkörper). Die Arbeit an der Bleischwammelektrode (Aufladung von Pb zu $Pb^{\cdot\cdot}$) ist:

$$A_2 = RT \ln \frac{C_{Pb_o}}{[Pb^{\cdot\cdot}]}.$$

Die weitere Ableitung ergiebt sich von selbst; C_{Pb_i} und C_{Pb_o} fallen thatsächlich in der Endgleichung heraus, da sich die Lösungstensionen an beiden Elektroden auf Blei beziehen, und so erhält man schliesslich für die elektromotorische Kraft des Akkumulators:

$$E = \frac{RT}{2} \ln \frac{[Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}]_1}{[Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}]_2},$$

wenn $[Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}]_2$ die dem Gleichgewichte $2\,Pb^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Pb + Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ entsprechende Plumbikonzentration ist.

Noch einfacher erhält man diese Gleichung, wenn man erwägt, dass der der Akkumulatorengleichung entsprechende chemische Vorgang, wie man sich leicht überzeugen kann, genau äquivalent ist dem Uebertritte eines Plumbi-Ions von seiner konzentrierteren Lösung an der positiven Elektrode in die verdünntere an der negativen Elektrode. Die Bleisuperoxydelektrode kann also aufgefasst werden als ein stetig und reversibel nachlieferndes Reservoir von neutralen PbO_2-Molekülen, deren unter Einwirkung von H_2O abdissociierende $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Ionen nach Maassgabe ihrer Bildung von dem an der Bleielektrode herrschenden Gleichgewichstssystem Blei, Plumbosulfat, Plumbisulfat stetig weggefangen und so der flüssigen Phase entrückt werden, bis zum völligen Aufbrauche der festen Phase PbO_2. So betrachtet, unterscheidet sich meiner Ansicht nach der Akkumulatorvorgang — um das im Fragekasten erläuterte Beispiel heranzuziehen — in nichts von dem Vorgange, welcher eintritt, wenn in ein System, in welchem sich durch Eintauchen eines Zinkstabes in $CuSO_4$-Lösung Gleichgewicht zwischen Cu, Zn, $Cu^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$ hergestellt hat, festes $CuSO_4$ eingebracht wird; letzteres wird von dem Gleichgewichtssystem vollkommen aufgezehrt, und die aus diesem Vorgange gewinnbare maximale Arbeit, bezogen auf ein Mol $CuSO_4$, lässt sich, ganz ebenso wie beim Akkumulator, nach der Gleichung berechnen:

$$A = RT \ln \frac{[Cu^{\cdot\cdot}]}{[Cu^{\cdot\cdot}]'},$$

wenn $[Cu^{\cdot\cdot}]$ die $Cu^{\cdot\cdot}$-Konzentration der gesättigten $CuSO_4$-Lösung, $[Cu^{\cdot\cdot}]'$ die Gleichgewichtskonzentration der Cupri-Ionen in dem betreffenden Gleichgewichtssystem bedeutet; nur dass beim Akkumulator die bezüglichen Reaktionsgeschwindigkeiten, worauf ich schon in der ersten Publikation hinwies, ungemein klein sind, wie denn ja auch die in Betracht kommenden Lösungen von Plumbi- und Plumbo-Ionen ungeheuer verdünnt sind.

E. Abel.

Antwort 4.

Das von Erggeletsche österreichische Patent Nr. 5658 ist identisch mit dem von Darmstädter genommenen D. R.-P. Nr. 109012. Eine Kritik des letzteren findet sich in meinem auf der Züricher Hauptversammlung gehaltenen Vortrag (siehe diese Zeitschrift 7, 292, 1900).

M. Le Blanc.

Antwort 5.

Die Gesellschaft, welche in einer ihrer Anlagen in Italien das Stassanoverfahren einführte, hiess „Società Elettrosiderurgica Camuna“. Sie hat es jedoch nicht ausgeübt, da die Einrichtungsfonds erschöpft waren und sie aus finanziellen Gründen keine Kapitalvermehrung unternehmen wollte. Die Gesellschaft wurde in Liquidation versetzt und befindet sich gegenwärtig in diesem Zustande.

Chiaraviglio.

Monatliche Preisnotierungen für Chemikalien, welche für die elektrochemische Industrie von Interesse sind.

Erklärung der Abkürzungen. H. = Höchster Preis. N. = Niedrigster Preis. D = aus deutschen Preislisten. Metallges. Frkf.-M. = Metallgesellschaft, Frankfurt a. M. · A. Therm.-Ges. Ess. = Allgemeine Thermit-Gesellschaft m. b. H., Essen-Ruhr. Anh. Bl.- u. S.-W. = Anhalter Blei- und Silberwerke, Silberhütte Anhalt. — Antwerpen, Berlin, Eisleben, Hamburg, London, Manchester bedeuten Marktberichte aus den betreffenden Städten.

Nr.	Name der Chemikalien		1. bis 15. Nov. Preise		16. bis 30. Nov. Preise		1. bis 15. Dez. Preise		16. bis 31. Dez. Preise		Quelle der Preisangabe
			N.	H.	N.	H.	N.	H.	N.	H.	
1	Alkohol, -Aethyl, 70er		32,90	33,20	30,50	33,20	31,50	32,30	30,60	31,30	Berlin.
2	— -Methyl, techn., 90%	100 kg	165,00	—	165,00	—	165,00	—	165,00	—	de Haën, Hannov.
3	Aluminium-Metall in Barren	kg	2,30	2,60	2,30	2,60	2,30	2,60	2,30	2,60	Metallges. Frkf.-M.
4	— — in Blech, 1—3 mm	„	6,25	—			6,25	—			D
5	— — in Blättern, 0,5 mm	„	6,50	—			6,50	—			„
6	— — fein gekörnt	„	4,90	5,25			4,90	5,25			„
7	— Pulver	„	8,00	—	8,00	—	8,00	—	8,00	—	de Haën, Hannov.
8	— Bronze	5% Al	3,00	—			3,00	—			D
9	— Bronze	10 „ „	4,00	—			4,00	—			„
10	Aluminiumcarbid	kg	2,60	3,00			2,60	3,00			„
11	Ammoniumcarbonat, subl. in Stücken	100 kg	78,50	81,00			78,50	81,00			„
12	— -chlorid, kryst., f. galv. Elem.	100 „	58,00	—	56,00	—	56,00	—	56,00	—	de Haën, Hannov
13	— — sublimiert	100 „	74,00	—	74,00	—	74,00	—	74,00	—	„
14	— -percarbonat										—
15	— -persulfat	kg	2,50	—	2,[illegible]0	—	2,50	—	2,50	—	D

Nr.	Name der Chemikalien		1. bis 15. Nov. Preise N.	H.	16. bis 30. Nov. Preise N.	H.	1. bis 15. Dez. Preise N.	H	16. bis 31. Dez. Preise N.	H.	Quelle der Preisangabe
16	Ammoniumsulfat, roh	Tonne	219,80	225,00	222,60	225,00	222,60	225,00	221,40	222,60	Manch. u. London.
17	— — rein kryst.	100 kg	40,00	—	40,00	—	40,00	—	40,00	—	de Haën, Hannov.
18	— — reinstes	100 „	—	68,00	—	68,00	—	68,00	—	68,00	„
19	Antichlor, siehe Natriumhyposulfit.										—
20	Antimon	Tonne	664,50	—	664,50	—	654,50	664,50	654,50	664,50	London.
21	—	100 kg	60,00	60,50	60,00	60,50	59,50	60,00	59,00	59,50	Metallges. Frkf.-M
22	— -oxyd, Pulver	kg	2,75	3,00			2,75	3,00			D
23	— -trisulfid [Antimonium crudum]	100 „	40,00	45,00			40,00	45,00			„
24	Arsen, rein kryst.	kg	1,50	—	1,50	—	1,50	—	1,50	—	de Haën, Hannov.
25	Arsenik in Klumpen	Tonne	327,20	—	327,20	—	327,20	—	327,20	—	London.
26	— pulv.	„	276,00	281,00	276,00	281,00	276,00	286,30	286,30	296,50	Manchester.
27	Baryum-Metall (elektrolytisch)	g	24,00	—	24,00	—	24,00	—	24,00	—	de Haën, Hannov.
28	Beryllium-Metall, pulv.	„	25,00	—	25,00	—	25,00	—	25,00	—	„
29	— geschm.	„	150,00	—			150,00	—			„
30	Blei, spanisches	Tonne	230,00	235,00	229,00	233,00	216,00	229,00	208,00	217,00	London.
31	— englisches	„	239,00	243,00	235,00	240,00	227,50	235,00	218,50	227,50	„
32	—	100 kg	23,00	23,50	22,50	23,00	22,00	22,50	21,00	21,50	Metallges. Frkf.-M.
33	— -gelb, siehe Chrom.										—
34	— -glätte	100 „	25,00	25,50	25,00	25,50	21,00	24,50	23,15	23,65	Anh. Bl.- u. S.-W.
35	— -mennige	100 „	41,60	—	41,60	—	41,60	—	41,60	—	London.
36	— -sulfat	100 „	24,00	24,50	24,00	—	23,00	23,50	22,00	22,50	Anh. Bl.- u. S.-W.
37	— -superoxyd, chem. rein	kg	3,60	—	3,60	—	3,60	—	3,60	—	de Haën, Hannov.
38	— — techn., 96—98 %	100 „	85,00	—	85,00	—	85,00	—	85,00	—	„
39	— -weiss, techn	100 „	55,00	—	53,00	—	53,00	—	53,00	—	„
40	— -zucker	100 „									—
41	Blutlaugensalz, gelbes	100 „	91,00	93,00	91,00	93,00	91,00	93,00	91,00	93,00	London u. Manch.
42	— — Ia.	100 „	115,00	—	115,00	—	115,00	—	115,00	—	Köln.
43	Bor, amorph.	dg — kg	8—500	—	8—500	—	8—500	—	8—500	—	D
44	Borax, Ia., raff.	Tonne	30,00	31,00	29,00	29,50	30,00	—	30,00	32,00	Köln.
45	— kryst.	„	266,00	—	266,00	—	266,00	—	266,00	—	London.
46	— pulver.	„	286,00	—	286,00	—	286,00	—	286,00	—	„
47	— geschmolzen (Glas)	100 kg	270,00	290,00	270,00	290,00	270,00	290,00	270,00	290,00	D
48	Borsäure, techn. kryst.	100 „	50,00	54,00			50,00	54,00			„
49	Braunstein, gekörnt, 85—90 %	100 „	29,00	—			29,00	—			„
50	— pulver., 85—90 %	100 „	20,00	—			20,00	—			„
51	Cadmium-Metall, Blech	kg	12,00	—	12,00	—	12,00	—	12,00	—	de Haën, Hannov.
52	Calcium-Metall, elektrol.	g	25,00	—	25,00	—	25,00	—	25,00	—	„
53	— -carbid, 300 Liter pro Kilogramm	100 kg	28,00	30,00	30,50	33,00	30,50	33,00	30,50	33,00	Frachtbasis Hamb.
54	Carborundum	kg	3,40	—	3,40	—	3,40	—	3,40	—	de Haën, Hannov.
55	Cer-Metall	g	8,50	—			8,50	—			„
56	Cerit	kg	5,00	—			5,00	—			D
57	Chilisalpeter, siehe Natriumnitrat.										—
58	Chlor, flüss., 50 kg-Bombe, netto	kg	1,50	—	1,50	—	1,25	—	1,25	—	de Haën, Hannov.
59	Chlorkalk (Verbandspreis)	Tonne	148,30	153,40			148,30	153,40			London.
60	—	„	138,00	146,00	138,00	146,00	138,00	146,00	134,50	140,50	Manchester.
61	Chloroform, rein, Ph. G. IV.	100 kg	200,00	225,00			200,00	225,00			D
62	Chrom-Metall, 98-99 %, geschm., C-frei	100 „	525,00	785,00	525,00	785,00	525,00	785,00	525,00	785,00	A. Therm.-G. Ess.
63	— -gelb	100 „	210,00	—			210,00				D
64	— -orange	100 „	260,00	—			260,00				„
65	— -rot	100 „	130,00	—	130,00	—	130,00	—	130,00	—	„
66	— -säure, rein	kg	270,00	—			270,00	—			de Haën, Hannov.
67	Cyankalium, siehe Kaliumcyanid.										—
68	Didym-Metall, geschm.	g	23,00	—			23,00	—			de Haën, Hannov.
69	Eisenvitriol, reinstes	100 kg	20,00	—			20,00	—			D
70	— techn., Ph. G. IV.	Tonne	50,00	60,00			50,00	60,00			„
71	Erbium-Metall, Pulver	g	13,00	—			13,00	—			de Haën, Hannov.
72	Formaldehyd (Formol), 40 %	100 kg	110,00	120,00			110,00	120,00			D
73	Ferrobor (20 % Bor)	kg	20,00	—	20,00	—	20,00	—	20,00	—	„
74	— -chrom, 40 % Chrom	100 „	95,00	—			95,00	—			„
75	— — 50 % Chrom	100 „	120,00	—			120,00	—			„
76	— — 60 % „	100 „	145,00	—			145,00	—			„
77	— -mangan 50 % Mn	100 „	36,00	—			36,00	—			„
78	— -mangan 80 % „	100 „	45,00	—			45,00	—			„
79	— -molybdän, 50 % Mo	kg	9,50	—			9,50	—			„
80	— -nickel, 50 % Ni	„	3,50	—			3,50	—			„
81	— — 90 % Ni	kg	5,25	—			5,25	—			„
82	— silicium, 15 % Si	100 kg	33,00	—			33,00	—			„
83	— -titan, geschm., 20/25 % Ti	kg	4,00	5,50	4,00	5,50	4,00	5,50	4,00	5,50	A. Therm.-G. Ess.
84	— -wolfram, 50 %	„	3,50	—			3,50	—			D
85	— -zink, 5 % Fe	„	80,00	—			80,00	—			„
86	Flussspat in Stücken	100 „	7,00	—			7,00	—			„
87	Germanium-Metall, geschm.	g	150,00	—	150,00	—	180,00	—	180,00	—	de Haën, Hannov.
88	— pulv.	„	140,00	—			140,00	—			„
89	Gold, Blech	„	4,00	—			4,00	—			„
90	Graphit, Ceylon	100 kg	120,00	—			120,00	—			„
91	Indium-Metall	g	15,00	—			15,00	—			„
92	Iridium, geschm.	g	3,00	—			3,00	—			Heraeus, Hanau.
93	Kalium-Metall	kg	75,00	—	70,00	—	70,00	—	70,00	—	de Haën, Hannov.
94	— -bicarbonat, rein, Ph. G. IV.	100 „	70,00	—	70,00	—	70,00	—	70,00	—	D
95	— -bichromat	100 „	55,00	—	51,00	—	51,00	—	51,00	—	London u. Manch.
96	— — Ia.	100 „	66,00	—	61,00	62,00	62,00	—	62,00	65,00	Köln.
97	— -bisulfat, techn., geschm.	100 „	50,00	—			50,00	—			D
98	— -carbonat, raff., 80 %	Tonne	30,00	31,00	29,00	—	30,00	—	30,00	31,00	Köln.
99	— — — 90 %	„	34,00	—	33,00	—	34,00	—	34,00	35,00	„
100	— chloride, 80 %		14,25	—							
101	— — 85 „		14,35	—							Ver-
102	— — 88 „	Bei 500 Doppelcentnern.	14,45	—							kaufs-
103	— — 90 „	Bei kleineren Mengen	14,55	—							Syndikat
104	— — 95 „	Zuschläge per 100 kg.	14,75	—							der Kali-
105	— — 96 „		14,85	—							werke
106	— — 97 „		14,95	—							Stassfurt
107	— — 98 „		15,15	—							
108	— — 98 „ nicht über 1/2 % NaCl	100 kg	15,25	—							
109	— -chlorat, rein kryst., Ph. G. IV	Tonne	90,00	95,00	90,00	95,00	90,00	95,00	90,00	95,00	D
110	— -chromat, techn. kryst.	100 kg	205,00	—	200,00	—	200,00	—	200,00	—	„

Nr.	Name der Chemikalien		1. bis 15. Nov. Preise		16. bis 30. Nov. Preise		1. bis 15. Dez. Preise		16. bis 31. Dez. Preise		Quelle der Preisangabe
			N.	H.	N.	H.	N.	H.	N.	H.	
111	Kaliumcyanid, 98 bis 100%	100 kg	205,00	—	200,00	—	200,00	—	200,00	—	de Haën, Hannov.
112	— -hydroxyd, 80% Aetzkali	Tonne	640,00	—			640,00	—			"
113	— — 88 bis 90 " "	"	680,00	—			680.00	—			"
114	— -manganat	100 kg	70,00	—			70,00	—			D
115	— -nitrat, Salpeter, engl. raff.	Tonne	398,00	—	398,00	—	398,00	—	398,00	—	London.
116	— — puriss., Ph. G. III	100 kg	70,00	—			70,00	—			D
117	— -percarbonat	kg	8,00	—	15,00	—	15,00	—	15,00	—	de Haën, Hannov.
118	— -hypermanganat, Ph. G. IV.	100 kg	85,00	—	80,00	—	80,00	—	80,00	—	"
119	— -persulfat	kg	5,50	—	5,50	—	5,50	—	5,50	—	"
120	— -sulfat, reinstes, Ph. G. IV.	100 kg	60,00	—			60,00	—			D
121	Kalium-Magnesiumsulfat, calciniert										
122	48% K_2SO_4	100 kg	8,00	—							V.-S. Stassfurt.
123	— — kryst., 40% K_2SO_4	100 "	6,40	—							"
124	Karnallit	100 "	60,00	—			60,00	—			D
125	Kobalt, 98 bis 99%, Stäbe	kg	30,00	—	30,00	—	30,00	—	30,00	—	de Haën, Hannov.
126	Korund	"	1,75	2,00			1,75	2,00			D
127	Kryolith, künstlicher	100 kg	70,00	—			70,00	—			de Haën, Hannov.
128	Kupfer	100 "	132,00	132,50	124,00	124,50	110,00	110,50	99,00	99,50	Metallges. Frkf.-M.
129	—	100 "	152,00	155,00	152,00	155,00					Eisleben.
130	— gew	Tonne	1330,00	1347,00	1186,00	1368,00	1058,00	1260,00	961,00	1035,00	London.
131	— bess. ausgewähltes	"	1462,00	1482,00	1380,00	1493,00	1237,00	1387,00	1145,00	1237,00	"
132	— starke Bleche	"	1636,00	—	1636,00	—	1534,00	1636,00	1452,00	—	"
133	— -legierungen:										
134	Cupromangan, 30% *Mn*, techn. *Fe*-frei	kg	3,75	—	3,75	—	3.75	—	3,75	—	A. Therm.-G. Ess.
135	— -nickel, 40% *Ni*	"	3,45	3,75			3,45	3,75			D
136	— sulfat, Ia.	100 kg	45,00	—	44,00	45,00	45,00	—	44,00	45,00	Köln.
137	— —	100 "	42,40	—			42,40	—			London.
138	— —	100 "	42,40	43,20	44,50	46,00	43,00	45,00	37,80	39,80	Manchester.
139	Lanthan-Metall, elektrolyt.	g	38,00	—			38,00	—			de Haën, Hannov.
140	— — pulv.	"	18,00	—			18,00	—			"
141	Lithium-Metall	"	10,00	—			10,00	—			"
142	Magnesium-Metall, Band	kg	42,00	—			42,00	—			"
143	— -chlorid, techn. (je nach Grösse der										Concordia, chem. F.
144	Bestellung und Art der Verpackung)	100 "	2,60	5,50							Leopoldsh.-Stassf.
145	— -oxyd, Magnesia, chem. rein, Ph. G. IV.	100 "	270,00	—			270,00	—			D
146	Mangan-Metall, geschm., *C*-frei	kg	4,00	5,65	4,00	5,65	4,00	5,65	4,00	5,65	A. Therm.-G. Ess.
147	— -zink, 20% *Mn*	"	2,50	—			2,50	—			"
148	— -zinn, 50% "	"	4,75	—	4,75	—	4,75	—	4,75	—	"
149	— -superoxyd, siehe Braunstein.										—
150	Mennige, siehe Blei.										—
151	Molybdän-Metall, pulv., ca. 95%	kg	9,50	—	13,00	—	13,00	—	13,00	—	de Haën, Hannov.
152	— — geschm., elektrolyt.	100 g	30,00	—	30,00	—	30,00	—	30,00	—	"
153	— -glanz	kg	3,80	4,25			3,80	4,25			D
154	— -säure, chem. rein	"	7,00	7,50			7,00	7,50			"
155	Natrium-Metall	"	4,00	—	4,00	—	3,50	—	3,50	—	de Haën, Hannov.
156	— -bicarbonat	Tonne	148,20	—	148,20	—	148,20	—	148,20	—	London.
157	— —	"	130,00	135,50	130,00	135,50	126,00	135,50	126,00	135,50	Manchester.
158	— -bichromat, pur. cryst.	100 kg	85,00	90,00			85,00	90,00			D
159	— -borax, siehe Borax.										—
160	— -carbonat, 58%	Tonne	123,00	—	123,00	—	102,00	—	123,00	—	London.
161	— -chlorid, geschm., reinstes	100 kg	200,00	—			200,00	—			de Haën, Hannov.
162	— -chlorat, reinstes	100 "	190,00	—			190,00	—			"
163	— -chromat, techn.	100 "	55,00	—	55,00	—	55,00	—	55,00	—	"
164	— -hydroxyd, 76 bis 77%	Tonne	225,00	—	220,00	225,00	220,00	227,50	214,70	222,00	Manchester.
165	— — 70%	"	207,00	212,00	202,00	207,00	202.00	207,00	202,00	204,50	"
166	— — 60%	"	186,50	191,70	180,50	186,00	180,50	186,00	180,00	184,00	"
167	— — 70%	"	220,00	225,00	220,00	225,00	220,00	225,00	220,00	225,00	London.
168	— -manganat, roh	100 kg	40,00	42,00			40,00	42,00			D
169	— -nitrat, Chilisalpeter	100 "	17,20	—	17,20	17,37	17,37	17,49	17,43	17,90	Antwerpen.
170	— — raff.	100 "	17,60	17,70	17,55	17,75	17,60	17,70	17,75	18,10	Hamburg.
171	— — "	100 "	19,20	—	19,20	—	19,20	—	19.20	—	London.
172	— — gew.	100 "	18,90	—	18,90	—	18,90	—	18,90	—	"
173	— -perchlorat, pur.	100 kg	550,00	—			550,00	—			de Haën, Hannov.
174	— -persulfat, puriss.	kg	6,00	—			6,00	—			"
175	— — ger.	"	3,25	—	3,25	—	3,25	—	3,25	—	"
176	Nickel-Metall in Barren	"	3,25	3,75	3,25	3.75	3,25	3,75	3,25	3,75	Metallges. Frkf.-M.
177	— — —	Tonne	3580,00	—	3580,00	—	3580,00	—	3580,00	—	London.
178	— — Blech	kg	7,50	—			7,50	—			de Haën, Hannov.
179	— — Draht	"	7,00	—			7,00	—			"
180	— -oxyd, schwarz, techn.	"	3,50	3,60			3,50	3,60			D
181	— -sulfat, kryst.	100 "	95,00	100,00			95,00	100,00			"
182	— Ammoniumsulfat, kryst.	100 "	85,00	—	85,00	—	80,00	—	80,00	—	de Haën, Hannov.
183	Osmium-Metall	g	7.00	—			7,00	—			Heraeus, Hanau.
184	Palladium	"	2,60	—			2,60	—			"
185	Phosphor, gelb (Stangen)	100 kg	340,00	400,00			340,00	400,00			D
186	— rot (amorph)	100 "	450,00	500,00			450,00	500,00			"
187	Platin (Draht)	g	2,65	—			2,65	—			Heraeus, Hanau.
188	Quecksilber-Metall in Flaschen v. 34,5 kg	kg	5,35	—	5,25	5,35	5.25	—	5,25	—	London.
189	— -chlorid, techn., pulv.	"	5,10	—	5,10	—	5,00	—	5,00	—	de Haën, Hannov.
190	— -chlorür, techn., pulv.	"	6,00	—	6,00	—	6,00	—	5,90	—	"
191	— -sulfid, Zinnober	"	3,60	—			6,60	—			D
192	Rhodium-Metall	g	12,00	—			12,00	—			de Haën, Hannov.
193	— —	"	20,00	—			20,00	—			Heraeus, Hanau.
194	Rubidium-Metall, pur.	"	20,00	—			20,00	—			de Haën, Hannov.
195	Ruthenium-Metall, geschm.	"	5,00	—			5,00	—			Heraeus, Hanau.
196	Rutil	100 kg	200,00	—			210,00	—			D
197	Salmiak, siehe Ammoniumchlorid.										—
198	Salpeter, siehe Kaliumnitrat.										—
199	Sauerstoff, Bombe von 250 Liter		8,00	—	8,00	—	4.00	—	4,00	—	de Haën, Hannov.
200	Schwefel, raff., Pulver, säurefrei	100 kg	18,00	20,00			18,00	20,00			D
201	Säuren: Essigs. Eisessig, 99 bis 100%	100 "	68,00	70,00			68,00	70,00			"
202	— 80%, rein	100 "	56,00	58,00			56,00	58,00			"
203	— 50 " "	100 "	36,00	39,00			36,00	39,00			"
204	— 50 " technisch	100 "	30,00	32,00			30,00	32,00			"
205	Fluorwasserstoffs., techn. rein, 50%	100 "	45,00	60,00			45,00	60,00			"

Nr.	Name der Chemikalien		1. bis 15. Nov. Preise		16. bis 30. Nov. Preise		1. bis 15. Dez. Preise		16. bis 31. Dez. Preise		Quelle der Preisangabe
			N.	H.	N.	H.	N.	H.	N.	H.	
206	Fluorwasserstoffs., arsenfr., 40 %	100 kg	125,00	130,00	125,00	130,00	125,00	130,00	125,00	130,00	D
207	Phosphorsäure, glasige	kg	2,75	2,90			2,75	2,90			„
208	— chemisch rein, flüssig, 60° Be.	100 kg	172,00	180,00			172,00	180,00			„
209	— roh, 43 %	100 „	45,00	50,00			45,00	50,00			„
210	Pikrinsäure. kryst.	100 „	275,00	285,00			275,00	285,00			„
211	Pyrogallussäure, Ph. G. IV.	kg	15,00	16,00			15,00	16,00			„
212	Salicylsäure, chem. rein, Ph. G. IV.	„	3,20	3,35			3,20	3,35			„
213	Salpetersäure, techn. rein, 40° Be.	100 kg	32,00	—	32,00	—	32,00	—	32,00	—	de Haën, Hannov.
214	— chlorfrei, gereinigt, 40°	100 „	36,00	—	36,00	—	36,00	—	36,00	—	„
215	Salzsäure, roh, 1,190	100 „	13,50	—	13,50	—	13,50	—	13,50	—	„
216	— gereinigt, arsenfrei, 20° Be.	100 „	9,50	—	9,50	—	9,50	—	9,50	—	„
217	— — — 23° Be.	100 „	14,00	—	14,00	—	14,00	—	14,00	—	„
218	Schwefelsäure, roh, 66°	100 „	8,50	—	8,50	—	8,50	—	8,50	—	„
219	— gereinigt, 66° Be., Ph. G. IV.	100 „	9,50	—	9,50	—	9,50	—	9,50	—	„
220	— arsenfrei, 66° Be.	100 „	10,50	—	10,50	—	10,50	—	10,50	—	„
221	— gerein., für Akkumulat., 19° Be.	100 „	5,00	—			5,00	—			„
222	— — — — 21° Be.	100 „	5,50	—			5,50	—			„
223	— reinste, anhydr.	100 „	250,00	—	250,00	—	250,00	—	250,00	—	„
224	Selen in Stangen	kg	120,00	—	110,00	—	110,00	—	110,00	—	„
225	Silicium, kryst.	„	200,00	—			200,00	—			„
226	— amorph	„	100,00	—	100,00	—	100,00	—	100,00	—	„
227	Silber-Metall, Blech	„									D
228	— Unze in Pence engl.		26 5/16	26 9/16	25 6/16	26 3/16	24 15/16	25 7/16	25 6/16	25 11/16	London.
229	Soda, siehe Natriumcarbonat.										—
230	Steinsalz, siehe Natriumchlorid.										—
231	Strontium-Metall, elektrolyt.	g	26,00	—			26,00	—			de Haën, Hannov.
232	Tellur in Stangen	kg	450,00	—			450,00	—			D
233	Thallium-Metall	„	110,00	—			110,00	—			de Haën, Hannov.
234	Thorium-Metall	g	33,00	—			33,00	—			„
235	Titan-Metall, reinstes	kg	200,00	—			200,00	—			„
236	— — rein.	„	80,00	—	80,00	—	80,00	—	80,00	—	„
237	Uran-Metall	„	800,00	—			800,00	—			„
238	Vanadium-Metall, geschmolzen	g	5,00	—			5,00	—			„
239	Wasserglas-Kalilösung, 28° Be.	100 kg	19,00	25,00			19,00	25,00			D
240	— -Natronlösung, 55 bis 50° Be.	100 „	13,00	18,00			13,00	17,00			„
241	Wasserstoff, komp. Bombe	1000 Liter	10,00	—			10,00	—			de Haën, Hannov.
242	Wismut-Metall, käufl.	kg	15,00	—	15,00	—	13,00	—	13,00	—	„
243	— — arsenfrei	„	16,50	—	16,50	—	14,50	—	14,50	—	„
244	Wolfram-Metall, rein, Pulver, 95 %	„	3,50	—	3,50	—	3,25	—	3,25	—	„
245	— -säure, rein	„	18,00	—			18,00	—			D
246	Yttrium-Metall	g	14,00	—			14,00	—			de Haën, Hannov.
247	Zink	100 kg	33,50	34,00	33,50	34,00	33,00	33,50	33,50	34,00	Metallges. Frkf.-M.
248	— gew.	Tonne	340,00	342,50	340,00	342,50	333,50	342,50	337,50	350,00	London.
249	— bessere Marken	„	345,00	348,00	345,00	348,00	342,50	345,00	348,00	355,00	„
250	— gewalztes schlesisches	„	450,00	—	450,00	—	450,00	—	450,00	—	„
251	Zinn, Straits	Tonne	2293,00	2336,00	2295,50	2403,00	2240,00	2318,50	2014,00	2244,00	„
252	— englisches	„	2372,00	2402,00	2372,00	2433,50	2331,00	2400,00	2290,50	2321,00	„
253	— Ia. raff. in Blöcken } (Glocke)	100 kg	223,00	230,00	225,00	236,00	220,00	228,00	210,00	222,00	Roberton & Bense,
254	— Ia. „ „ Stangen }	100 „	225,00	232,00	227,00	238,00	222,00	230,00	212,00	224,00	Zinnwerke Tostedt
255	Zinnober, siehe Quecksilbersulfid.										—
256	Zirkonium-Metall, techn.	kg	400,00	—			400,00	—			de Haën, Hannov.

Wir bitten diejenigen Firmen, welche an der Lieferung der verzeichneten, oder anderer für die elektrochemische Industrie wichtigen Chemikalien Interesse haben, uns durch Zusendung von Preisnotierungen zu unterstützen. Auf Wunsch schicken wir zeitig Korrekturbogen der Liste aus und setzen auch gern die Namen der uns Preise aufgebenden Firmen in die Schlussspalte der Liste.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Hauptversammlung 1902.

Der Vorstand hat beschlossen, die Hauptversammlung 1902 in Würzburg, und zwar unmittelbar vor Pfingsten, am 14. bis 16. Mai, abzuhalten.

Anmeldungen zu Vorträgen werden schon jetzt erbeten.

Anträge zur Tagesordnung der Hauptversammlung sind satzungsgemäss acht Wochen vorher, also spätestens am 19. März, dem Vorstande schriftlich zu übermitteln.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 830. Schäfer, Konrad, Würzburg, Markusstrasse 11.

„ 831. Fraenckel, Felix, cand. chem., Heidelberg, Kaiserstrasse 66.

„ 832. Goldschmidt, Professor Dr. G., Prag.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 6. Februar einschliesslich) zu erheben.

Nr. 776. Abel, Dr. Emil, Chemiker der Siemens & Halske-A.-G., Wien IX, Porzellangasse 31a; durch V. Engelhardt.

„ 777. Katz, F., phys.-chem. Universitäts-Laboratorium Giessen; durch K. Elbs.

„ 778. Nübling, R., phys.-chem. Universitäts-Laboratorium Giessen; durch K. Elbs.

„ 779. Riseon, F. W., phys.-chem. Universitäts-Laboratorium Giessen; durch K. Elbs.

„ 780. Schumacher, Dr. G., Uerdingen a. Rh., Krefelder Strasse 31; durch K. Elbs.

Adressenänderungen.

Nr. 137. Thonwarenwerk Bettenhausen, jetzt: Vereinigte Thonwarenwerke-Aktien-Gesellschaft Berlin, Charlottenburg, Sophienstrasse 8/17.

„ 615. Chiaraviglio, jetzt: Rom, 32 Piazza die Spagna.

Ausgetreten.

Nr. 443. Junkers.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT

FÜR

ELEKTROCHEMIE.

Herausgegeben von der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft,

unter Leitung von

Prof. Dr. R. ABEGG-Breslau.

Verlag von WILHELM KNAPP in Halle a. S.

Nr. 5. 30. Januar 1902. VIII. Jahrgang.

Die Zeitschrift für Elektrochemie erscheint wöchentlich einmal an jedem Donnerstag im monatlichen Umfang von etwa 6 Bogen. Das Abonnement kostet vierteljährlich Mk. 4,—. Für Mitglieder der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft kostenfrei. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post (Post-Zeitungs-Katalog Nr. 8485), sowie die Verlagsbuchhandlung von Wilhelm Knapp in Halle a. S., Mühlweg 19, entgegen; Inserate werden für die dreigespaltene Petitzeile mit 30 Pfg. berechnet. Bei Wiederholungen tritt Ermässigung ein.

Die Adresse der Redaktion für Manuskripte u. s. w. ist: Professor Dr. R. Abegg, Breslau, Kaiser Wilheimstrasse 70. Alle **geschäftlichen Zusendungen** werden an Herrn Privatdozent Dr. H. Danneel, Aachen, Theresienstrasse 19, erbeten. Von Originalarbeiten werden, wenn andere Wünsche **auf den Manuskripten** oder **Korrekturbogen** nicht geäussert werden, den Herren Autoren 25 Sonderabdrücke zugestellt.

Inhalt des fünften Heftes.

Namen- und Sach-Register.

(Fortsetzung umseitig.)

Bei der Redaktion eingegangene Abhandlungen:

Otto Sackur: Zur physikalischen Chemie der Schwefelsäure (22. 1.). — Labhardt und Zschoche: Ueber die elektrolytische Oxydation von *p*-Toluylsäure (24. 2.).

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 5. 30. Januar 1902. VIII. Jahrgang.

BEMERKUNGEN ZU VERSUCHEN DES HERRN URBASCH.

Von *P. Drude*.

Herr O. Urbasch hat in dieser Zeitschrift[1]) Versuche beschrieben, nach denen ein in ein geeignetes Magnetfeld gebrachter Elektrolyt Rotationserscheinungen zeigt, wenn sich in ihm chemische Prozesse oder Diffussionserscheinungen vollziehen (vergl. auch seine Giessener Dissertation, 1900).

Ich möchte nun hier betonen, dass es zum Zustandekommen dieser Erscheinungen durchaus wesentlich ist, ob bei denselben gleichzeitig ein elektrischer Strom im Elektrolyten auftritt oder nicht. Wenn nämlich kein elektrischer Strom auftritt, so kann durch die Kräfte, welche das Magnetfeld auf die bewegten Ionen ausübt, niemals durch die Reibung der Ionen in ihrem Lösungsmittel eine Bewegung des letzteren hervorgerufen werden.

Betrachten wir z. B. den einfachsten Fall, der auch in der Dissertation beschrieben wird (S. 15), dass konzentrierte und verdünnte HCl übereinander geschichtet werden, und zwar in einem Magnetfelde mit horizontalen, radial verlaufenden Kraftlinien[2]), die also senkrecht zum Diffusionsstrom, d. h. zu den Ionenbahnen, liegen. Wenn kein elektrischer Strom zu stande kommt, d. h wenn die Flüssigkeiten in einem Glasgefäss enthalten und vor Berührung mit einem Metall geschützt sind, so wandern die — und + Ionen mit gleicher Geschwindigkeit von unten nach oben. Die bewegten positiven Ionen, welche für sich einen von unten nach oben fliessenden Strom darstellen, werden vom horizontalen Magnetfeld in einem Rotationssinne, z. B. im Sinne des Uhrzeigers, abgelenkt, so dass sie linksgewundene Schraubenlinien durchlaufen —, die negativen Ionen, welche für sich einen gleich grossen, von unten nach oben laufenden negativen Strom darstellen, werden dann durch die horizontalen Kraftlinien entgegengesetzt dem Uhrzeiger abgelenkt, so dass sie rechtsgewundene Schraubenlinien durchlaufen. Die Kräfte, welche das Magnetfeld auf die + und — Ionen ausübt, sind entgegengesetzt gleich, denn dieselben sind gleich dem Produkt aus der magnetischen Feldstärke, der Ladung des Ions, und der vertikalen Geschwindigkeit desselben, und letztere muss ja für die + und — Ionen dieselbe sein, da in Summa kein elektrischer Strom fliessen soll. Trotzdem können die Rotationsgeschwindigkeiten beider Ionenarten sehr verschieden sein: das H-Ion mit kleiner Reibung wird schneller rotieren, als das Cl-Ion mit grosser Reibung. Nun ist aber nicht etwa zu schliessen[1]), dass letzteres Ion wegen seiner grösseren Reibung das Lösungsmittel mitnimmt, so dass es entgegengesetzt dem Uhrzeiger rotiert, sondern beide Ionen üben auf das Lösungsmittel gleich grosse, entgegengesetzt gerichtete Kräfte aus, so dass es in Ruhe bleibt. Denn das Cl-Ion mit grösserer Reibung rotiert langsamer, als das H-Ion mit kleinerer Reibung, und die Reaktion des bewegten Ions auf das Lösungsmittel ist gleich dem Produkt aus Reibungskonstante und Geschwindigkeit des Ions. Dieses Produkt ist aber für beide Ionenarten entgegengesetzt gleich.

Um letzteres einzusehen, muss man beachten, dass bei der Bewegung eines Körpers in reibendem Mittel die ihn treibende Kraft gleich der hemmenden Kraft wird, welche das Mittel auf den Körper ausübt, sowie der Körper konstante Geschwindigkeit angenommen hat. Dieser stationäre Fall ist bei Elektrolyten stets vorhanden, ohne ihn würde das Ohmsche Gesetz nicht gelten. Da nun, wie oben betont ist, die treibenden magnetischen Kräfte, welche auf beide Ionenarten wirken, entgegengesetzt gleich sind, so sind es auch die hemmenden Kräfte, welche das Lösungsmittel auf beide Ionenarten ausübt und daher nach dem Prinzip der Gleichheit von actio und

1) O. Urbasch, Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 1900, 114 bis 117.

2) Ueber die Herstelltung eines solchen Magnetfeldes vergl. unten.

1) Diesen Schluss habe ich zunächst gemacht, als ich den Versuch des Herrn Urbasch sah (cf. seine Dissertation, S. 20). Ich möchte hiermit diesen Fehlschluss korrigieren.

reactio die Antriebskräfte, welche die bewegten Ionen auf das Lösungsmittel ausüben. — Dies Resultat gilt ganz allgemein: sowie kein elektrolytischer Strom fliesst, ist die Geschwindigkeit der + und — (einwertigen) Ionen gleich, falls kein Magnetfeld existiert. Wird ein solches erregt, so erfahren daher die + und — Ionen entgegengesetzt gleiche Bewegungsantriebe durch das Magnetfeld, daher muss das Lösungsmittel in Ruhe bleiben.

Anders gestaltet sich die Sache, wenn in Summa der Diffusionsvorgang von einem elektrischen Strome begleitet ist, wie wir ihn z. B. erhalten können, wenn man zwei Platinelektroden in die konzentrierte und in die verdünnte *HCl* einsenkt und beide Elektroden durch einen Draht verbindet. Es würde auch genügen, irgend einen Metallkörper in das Diffusionsgefäss so einzutauchen, dass er Stellen verschiedener Konzentration trifft. Sobald sich ein elektrischer

Fig. 19.

Strom ausbilden kann, sind die vertikalen Bewegungsgeschwindigkeiten der + und — Ionen nicht mehr gleich, daher werden dann auch die Kräfte, welche das Magnetfeld auf die + und — Ionen ausübt, nicht mehr entgegengesetzt gleich, sondern es resultiert in Summa eine Kraft, welche proportional ist dem Produkt aus Feldstärke mal Stromstärke. Mit dieser Kraft affizieren dann auch die bewegten Ionen ihr Lösungsmittel.

Man kann also aus diesen Versuchen nicht auf die Beweglichkeiten der Ionen einzeln schliessen, sondern sie ergeben dann nur dasselbe wohlbekannte Resultat, welches ebenso für elektrisch durchströmtes Quecksilber, wie für einen festen Elektrolyten, wie für einen festen Leiter gilt, dass nämlich, wenn die elektrische Strombahn senkrecht zu den Magnetkraftlinien liegt, der Leiter einen Bewegungsantrieb erfährt, der gleich Produkt von Stromstärke, Feldstärke und Stromlänge ist.

Ich habe den Diffusionsversuch des Herrn Urbasch wiederholt mit einem kräftigen Elektromagneten von der in der Fig. 19 angedeuteten Gestalt, welcher für diese Versuche etwas zweckmässiger war, als der von Urbasch konstruierte Elektromagnet.

Ein schmiedeeisernes Querstück von 15 cm Länge, 4 cm Breite und 2 cm Höhe trug drei vertikale schmiedeeiserne Cylinder von 3, bezw. 4 cm Durchmesser und 6, bezw. $8^1/_2$ cm Länge. Die beiden äusseren Cylinder trugen einen Eisenring von $2^1/_2$ cm Höhe und 3 cm Breite. Alle Verbindungsflächen waren eben abgefeilt und durch kräftige Schrauben sehr fest aneinander gefügt. Die vertikalen äusseren Cylinder trugen je 25, der axiale Cylinder trug 50 Wickelungen eines 2 mm starken Kupferdrahtes, welcher, von 35 Ampère durchflossen, auf dem axialen Cylinder unten einen Nordpol erregte, auf dem Eisenring einen Südpol, so dass die magnetischen Kraftlinien den $2^1/_2$ cm breiten und $2^1/_2$ cm hohen ringförmigen Raum zwischen Axialcylinder und äusserem Ring radial und horizontal durchsetzten. Die Feldstärke in ihm ist dann nach der Berechnung etwa 1800 absolute Einheiten. Eine Krystallisierschale passte in den Eisenring, eine zweite, kleinere passte um den axialen Cylinder. Wenn nun konzentrierte Schwefelsäure oder Salzsäure bis etwa zur halben Höhe des ringförmigen Raumes in die grössere Krystallisierschale eingegossen wurde, und dann etwas destilliertes Wasser auf die Säure vorsichtig aufgegossen wurde, so rief die Erregung oder Kommutierung des Stromes keine Rotationsbewegung der Flüssigkeit hervor. Dies trat jedoch sofort ein, sowie der axiale Eisencylinder nicht mehr durch Glas vor der Berührung mit der Flüssigkeit geschützt wurde, so dass sich ein Lokalstrom ausbilden konnte. Der Rotationssinn wechselte dann durch Kommutierung des Magnetfeldes.

Herr Urbasch hat mir seiner Zeit einen solchen Diffusionsversuch gezeigt, welcher eine Rotation angab und bei welchem der centrale Eisenkern nicht durch Glas geschützt war. Es war vermutlich die Absicht des Herrn Urbasch, dass der centrale Eisenkern nicht in die Flüssigkeit eintauchen sollte [1]), ich muss aber annehmen,

1) Herr Urbasch äussert sich hierüber in seinen Publikationen nicht.

dass dies bei den Versuchen, bei welchen der Magnetismus Rotation erregte, doch geschehen ist (durch kapillares Festhalten der Flüssigkeit am Boden[1]) des axialen Eisenstückes, welches direkt nicht zu sehen ist), da ohne das Auftreten eines elektrischen Stromes das Magnetfeld keine Rotation erregen kann, was sowohl aus der Theorie folgt, wie aus meinem Kontrollexperiment.

[1] Der Elektromagnet des Herrn **Urbasch** war anders konstruiert (cf. seine Dissertation).

Giessen, Januar 1902.

(Eingegangen: 16. Januar.)

REPERTORIUM.

DIE ATOMGEWICHTSZÄHLUNG.

[1.] **Naumann**, Chem.-Ztg. **24** (1900), Nr. 65, S. 681; [2.] Zeitschr. f. anorg. Chemie **27** (1901), 127; [3.] Zeitschr. f. angew. Chemie **14** (1901), 182; [4.] **Richards**, ibid. (1901), **28**, 355; [5.] **Sakurai**, some points in chemical education, Brit. Assoc. Meet. Glasgow 1901; [6.] Dritter Atomgewichts-Kommissionsbericht (**Landolt, Ostwald, Seubert**), Ber. d. D. Chem. Ges. **34**, 4353 (1901), Nr. 17.

Zu der Frage nach der Atomgewichtszählung liegen seit dem letzten Bericht[1]) eine grosse Reihe neuer Publikationen vor, die oben, soweit sie dem Berichterstatter zur Kenntnis gelangt sind, sich angeführt finden. **Naumann** kritisiert das im vorigen Bericht bereits besprochene (Hallenser) Cirkular und präzisiert die Streitfrage ihrem Inhalt nach äusserst treffend folgendermaassen:

„Will man **nach wie vor** $O = 16$ als Grundlage für die Festsetzung der Atomgewichte **beibehalten** und nur für den Wasserstoff eine Aenderung eintreten lassen, deren Anbringung ohnehin wegen der Geringfügigkeit der absoluten Abweichung meist unnötig sein wird; oder will man als **neue** Grundlage $H = 1{,}000$ und Sauerstoff $= 15{,}88$ nehmen, und danach die Atomgewichte sämtlicher Elemente und somit auch die Molekelgewichte aller Verbindungen, sowie die zahllosen physikalischen Konstanten umrechnen?"

Diese Ueberlegung, sowie die Thatsache, dass eine Reihe der häufigst gebrauchten Atomgewichte (siehe vorigen Bericht l. c. S. 494) besonders bequeme, resp. bequem zu Ganzen abrundbare Zahlen ergeben, stellen die von jeder Diskussion unberührten Zweckmässigkeitsgründe dar, welche für $O = 16{,}0$ sprechen.

Die meisten anderen Gründe für und wider unterliegen dem Geschmack jedes einzelnen und sollten deshalb ferner nicht diskutiert werden, da die bisherige Diskussion gezeigt hat, dass hierin eine gegenseitige Bekehrung nicht erreichbar ist.

Doch sei noch einiger derartiger Argumentationen gedacht, über deren Wert dem Referenten ein Urteil fällbar erscheint.

Wenn man sich beispielsweise an dem Ausdruck: „$O = 16$ **als Einheit**" stösst (siehe [6], S. 4364), so ist natürlich zuzugeben, dass er nicht als exakt zu verteidigen ist, doch wird niemand im Zweifel über die Meinung sein, und so kann wohl nur ein Pedant dies als sachlichen Einwand gegen $O = 16$ betrachten.

[1] Diese Zeitschr. **7**, 493 (1901), Nr. 36.

Die Entscheidung, ob $O = 16$ einer „verständlichen Einheit" ([2], S. 133) entspricht, hängt natürlich davon ab, was jeder „verständlich" findet, und es sieht fast so aus, als wenn viele Gegner von $O = 16$ sich selbst oder ihre Schüler darin absichtlich unterschätzten.

Die Verquickung der Einheit der Atomgewichte mit derjenigen der Valenz ([6], S. 4354) erscheint äusserst wenig didaktisch, denn die supponierten verständnisarmen Anfänger könnten so vielleicht gar dazu verführt werden, zwischen Atomgewicht und Valenz eine Uebereinstimmung zu suchen. Uebrigens erscheint es doch etwas willkürlich, dem Wasserstoff den geringsten Verbindungswert zu vindizieren, wo die Existenz von Verbindungen, wie Ag_2F, auch andere Annahmen rechtfertigen könnte.

Sehr richtig ist die Bemerkung (ibid.), dass zur besten Entscheidung solcher Fragen eine **Majorität** nicht den Ausschlag geben dürfe. Welches andere Entscheidungsprinzip zu wählen sei, wird aber nicht gesagt; solange man jedoch das **Autoritätsgewicht** der Abstimmenden nicht objektiv gegeneinander abmessen kann, dürfte wohl kein anderer Weg gangbar sein.

Eine sehr richtige Bemerkung macht der japanische Gelehrte **Sakurai** [5] in einem auch in anderer Beziehung höchst lesenswerten Vortrag über chemische Erziehung, indem er die pädagogische Frage der Atomgewichtszählung von einer neuen Seite beleuchtet. Da der Vortrag vielleicht nicht so allgemein zugänglich ist, so sei darauf etwas ausführlicher eingegangen: **Sakurai** erinnert daran, dass es rationell sei, die Herleitung der stöchiometrischen Gesetze im Chemieunterricht nicht von der Annahme der Atome ausgehen zu lassen, sondern die **Avogadro**sche Regel und den Begriff der **Molekular-**

gewichte zu Grunde zu legen, für die man zunächst einen Zählungsmaassstab zu wählen hat. Ob man dabei $O_2 = 32$ oder $H_2 = 2$ wählt, ist natürlich gleich willkürlich und ersteres nicht schwieriger verständlich als die Zahl 2 für Wasserstoff, da doch keines von beiden Molekulargewichten gleich 1 gesetzt werden kann, um später für die Atomgewichte nicht unter 1 zu geraten.

Ganz analog geht Richards ([2], S. 358) vor, wenn er empfiehlt, beim Unterrichtsgang von den Dichtezahlen der Gase aus auf die Molekulargewichte zu kommen, und dann als Bezugsgrösse Sauerstoff = 32 einzuführen. Diejenigen, welche jedoch bei ihrer didaktischen Thätigkeit es vorziehen ([5], S. 11), „den Studenten um ein Jahrhundert zurückzuversetzen und ihn vor dieselbe Schwierigkeit zu stellen, in der sich Dalton befand und die einen Fortschritt von 50 Jahren zu ihrer Beseitigung erforderte“, der wird auch $H = 1$ für wünschenswerter halten.

Die Kommission teilt zunächst [6] eine Anzahl weiter eingegangener Meinungsäusserungen auf das Hallenser Cirkular, teils ausführlich, teils dem Resultate nach mit, und giebt dann folgende Zusammenstellung der Abstimmung:

	Einzelstimmen		Vereine	
	$H = 1$	$O = 16$	$H = 1$	$O = 16$
Amerika	2	5	—	—
Belgien	1	1	—	—
Deutschland	92	38	—	2
England	1	8	—	—
Frankreich	—	—	—	1
Holland	—	4	—	—
Japan	—	2	—	—
Italien	—	1	—	—
Oesterreich-Ungarn	6	12	—	—
Russland	—	—	—	1
Schweden	—	1	—	—
Schweiz	4	6	1	—
	106	78	1	4

In Anbetracht dessen, dass die Ueberzahl von drei Vereinen bereits für Deutschland, noch mehr aber für die übrigen Länder die Stimmenzahl zu Gunsten der Sauerstoffbasis überwiegen lässt, dass ferner die Gegengründe für die Kommission nicht genügend überzeugungskräftig waren, und schliesslich, weil eine sorgfältige Durchsicht der neuesten chemischen Litteratur zu erkennen gab, dass die „didaktische“ Tabelle $H = 1$ so gut wie keine Anwendung gefunden hat, ist nunmehr die im Interesse der Einheitlichkeit sehr zu begrüssende Maassregel getroffen worden, nur die folgende internationale Atomgewichtstabelle mit $O = 16{,}000$ aufzustellen:

Aluminium	*Al*	27,1	Neon	*Ne*	20
Antimon	*Sb*	120	Nickel	*Ni*	58,7
Argon	*A*	39,9	Niobium	*Nb*	94
Arsen	*As*	75,0	Osmium	*Os*	191
Baryum	*Ba*	137,4	Palladium	*Pd*	106
Beryllium	*Be*	9,1	Phosphor	*P*	31,0
Blei	*Pb*	206,9	Platin	*Pt*	194,8
Bor	*B*	11	Praseodym	*Pr*	140,5
Brom	*Br*	79,96	Quecksilber	*Hg*	200,3
Cadmium	*Cd*	112,4	Rhodium	*Rh*	103,0
Caesium	*Cs*	133	Rubidium	*Rb*	85,4
Calcium	*Ca*	40 1	Ruthenium	*Ru*	101,7
Cerium	*Ce*	140	Samarium	*Sa*	150
Chlor	*Cl*	35 45	Sauerstoff	*O*	16,00
Chrom	*Cr*	52,1	Scandium	*Sc*	44,1
Eisen	*Fe*	55,9	Schwefel	*S*	32,06
Erbium	*Er*	166	Selen	*Se*	79,1
Fluor	*F*	19	Silber	*Ag*	107 93
Gadolinium	*Gd*	156	Silicium	*Si*	28,4
Gallium	*Ga*	70	Stickstoff	*N*	14,04
Germanium	*Ge*	72	Strontium	*Sr*	87,6
Gold	*Au*	197,2	Tantal	*Ta*	183
Helium	*He*	4	Tellur	*Te*	127,6
Indium	*In*	114	Thallium	*Tl*	204,1
Iridium	*Ir*	193,0	Thorium	*Th*	232,5
Jod	*J*	126,85	Thulium	*Tu*	171
Kalium	*K*	39,15	Titan	*Ti*	48,1
Kobalt	*Co*	59,0	Uran	*U*	239,5
Kohlenstoff	*C*	12,00	Vanadin	*V*	51,2
Krypton	*Kr*	81,8	Wasserstoff	*H*	1,01
Kupfer	*Cu*	63,6	Wismuth	*Bi*	208,5
Lanthan	*La*	138	Wolfram	*W*	184
Lithium	*Li*	7,03	Xenon	*X*	128
Magnesium	*Mg*	24 36	Ytterbium	*Yb*	173
Mangan	*Mn*	55,0	Yttrium	*Y*	89
Molybdän	*Mo*	96,0	Zink	*Zn*	65,4
Natrium	*Na*	23,05	Zinn	*Sn*	118,5
Neodym	*Nd*	143,6	Zirconium	*Zr*	90,7

Es ist zu hoffen, dass auch die Freunde der Wasserstoffeinheit in ihren Publikationen — denn nur auf diese kommt es an, während in ihren Hörsälen ja die didaktische Tabelle ohne Schaden für die Allgemeinheit benutzt werden könnte — sich der internationalen Tabelle bedienen werden; denn, wie eines der eingegangenen Schreiben betont, ist das Gewicht aller anderen Gründe sehr klein gegenüber dem Bedürfnis nach Einheitlichkeit. „Es muss ohne weitere Angaben genau bestimmt sein, welchen Gehalt eine Normallösung eines Stoffes besitzt, welches Volumen als das einer Gramm-Molekel aufzufassen ist, auf welche Gewichtsmenge die molekulare Verbrennungswärme sich bezieht, wieviel Coulombs für den Transport eines elektrolytischen Aequivalents nötig sind u. s. w.“ R. A.

PHYSIKALISCHE CHEMIE.

St. Pagliani, **Ueber das spezifische Volumen von Flüssigkeiten unter unendlich grossem Drucke.** Il nuovo Cimento [V] 2, 122—125 (1901). Tumlirz hat aus der Gleichung von van der Waals den Kompressibilitäts-Koëffizienten von Flüssigkeiten als Funktion von b, des spezifischen Volumens bei unendlich grossem Druck, berechnet. Es zeigt sich jedoch, dass

die von anderen Experimentatoren bestimmten Werte des Kompressibilitäts-Koëffizienten für Wasser, Kohlensäure, Quecksilber, Methyl-, Aethyl-, Propylalkohol, Benzol nicht mit den berechneten übereinstimmen. Die Ursache dieser Differenzen ist darin zu suchen, dass b nicht, wie zur Berechnung angenommen wurde, von der Temperatur unabhängig ist. Eine einfache Rechnung zeigt, dass b mit wachsender Temperatur im allgemeinen kleiner wird, und umgekehrt. Das letztere ist bei den meisten oben erwähnten Flüssigkeiten der Fall, ebenso bei Xylol, Toluol, Cymol, das erstere bei Aethylalkohol und Aethyläther. Beim Vergleichen der b-Werte bei verschiedenen Substanzen bei gleicher Temperatur ergiebt sich das bemerkenswerte Resultat, dass dieselben mit steigender Atomzahl im Molekül wachsen, und dass sie bei gleicher Atomzahl im Molekül bei den Alkoholen grösser sind, als bei den Kohlenwasserstoffen. O. Sackur.

J. J. Kanonnikow, **Ueber die wahre Dichte der chemischen Verbindungen und ihre Beziehung zur Zusammensetzung und Konstitution** (Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **31**, 573—640). I. Teil: Kohlenwasserstoffe. Bekanntlich (Nernst, Theoret. Chemie 298 [1900]) bezeichnet in der Lorentz-Lorenzschen Formel:

$$R = \frac{N^2 - 1}{N^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$$

R das wirklich von den Molekülen eingenommene Volum (im Sinne der Theorie von Clausius-Mosotti). Der reciproke Wert $D = \frac{1}{R}$ stellt also die „wahre Dichte“ des Körpers dar, d. h. diejenige Masse des Körpers, welche einen Raum = 1 ccm bei unmittelbarer Annäherung der (kugelförmig gedachten) Moleküle ausfüllen würde. Der mit dem Molekulargewicht multiplizierte Ausdruck MD stellt dann die molekulare Dichte dar. Diese Grösse ist nun, wie der Verfasser zeigt, von dem Aggregatzustand und Temperatur in ziemlich weiten Grenzen unabhängig und vorzüglich — wegen ihres konstitutiven Charakters — geeignet, über die Fragen nach der Konstitution verschiedener Verbindungen Aufschluss zu geben. In der folgenden Tabelle ist der Einfluss der Elemente und verschiedener Art ihrer Bindung auf die „Molekulardichte“ bei etwa 20° angegeben.

Daraus lässt sich die molekulare Dichte eines Kohlenwasserstoffes $C_n H_{2n \pm m}$ nach folgender Formel berechnen:

$$MD = nc + (2n \pm m)h + x\alpha + y\beta + z\gamma + v\delta - 3{,}87,$$

wo x, y die Anzahl der doppelten und dreifachen Bindungen, z die Anzahl Ringe, v die Anzahl Naphtalinmethylenbindungen bedeuten. 3,87 ist

		MD
Kohlenstoff (als Diamant) .		67,0
Kohlenstoff, gebundener .	c	39,7
Wasserstoff	h	0,967
Aethylenbindung: $C=C$.	α	—5,8
Acetylenbindung: $C\equiv C$.	β	—3,87
Ringbildung	γ	+8,7
Naphtalinäthylenbindung . . . (C, C)	δ	—25,14

eine Konstante, welche der Substitution des H im Methan durch CH_2 entspricht. Diese Formel wird an vielen Beispielen verifiziert; die Abweichungen betragen weniger als 1 %.

Die Einzelheiten, welche sich auf die Beantwortung von Konstitutionsfragen beziehen, und zum Teil von grossem Interesse für die chemische Systematik sind, können hier nicht erörtert werden. Erwähnt sei nur, dass für das Benzol und seine Derivate die Daten mit der Kekuléschen Strukturformel eine sehr gute Uebereinstimmung aufweisen. M. Centnerszwer.

J. J. Kanonnikow, **Ueber die wahre Dichte der chemischen Verbindungen und ihre Beziehungen zur Zusammensetzung und Struktur.** II. Teil: Sauerstoffverbindungen (Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **33**, 61—82, 95—128). Während die Berechnungen der wahren Dichte in der Reihe der Kohlenwasserstoffe (siehe voriges Referat) zu übereinstimmenden Ergebnissen geführt haben, finden wir in der Gruppe der Sauerstoffverbindungen zum Teil bedeutende Abweichungen, deren Vereinbarung mit der Theorie die Einführung von Zusatzhypothesen verlangt. Zunächst übt der Sauerstoff als solcher verschiedenen Einfluss auf die wahre Dichte aus, je nachdem er als Hydroxyl-, Aether- oder Carbonylsauerstoff vorhanden ist. Aber auch dann, wenn man diesem Einfluss Rechnung trägt, findet man in vielen Fällen bedeutende Abweichungen. Um auch diesen Rechnung zu tragen, führt sie Verf. auf zwei Fälle zurück: Vorkommen von vierwertigem Sauerstoff und Polymerisation der Substanz. Wenn auch gegen diese Zusatzhypothesen prinzipiell nichts einzuwenden ist, so berauben sie die Resultate doch ihrer ursprünglichen Einfachheit und auch Eindeutigkeit: da durch die Annahme partieller Polymerisation — wie sie durch das Gleichgewichtsgesetz gefordert wird — schliesslich jede Abweichung mit der Theorie in Uebereinstimmung gebracht werden kann. Dasselbe bezieht sich ja auch auf diejenigen Fälle, wo wir eine Tautomerie: gemeinschaftliches Vorkommen einer Enol- und Ketoform, anzunehmen haben. So soll dem Aceton in wässeriger Lösung die Enolform

$CH_3 - C(OH) = CH_2$ zukommen, in verdünnter Lösung jedoch waltet die Form $CH_3 - C - CH_2$ (mit OH an den beiden C-Atomen) vor. Ja in einigen Fällen muss der Verf. sogar zum sechswertigen Sauerstoff Zuflucht nehmen!

M. Centnerszwer.

J. J. Kanonnikow, **Zur Frage nach dem kritischen Zustand** (Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **33**, 197—225). Die durch Berechnung der „wahren Dichte" der Verbindungen (siehe vorige Referate) gewonnenen Ergebnisse werden angewendet, um die Frage nach dem Volumen und Zustand der Körper bei kritischer Temperatur zu beantworten Aus der Berechnung der Grösse b in der Gleichung von van der Waals und ihre Vergleichung mit dem kritischen Volum φ wird der Schluss gezogen, dass $\varphi = 2b$, nicht $\varphi = 3b$, wie es von van der Waals angenommen wurde. Weiter wird untersucht, wie die Grösse b mit dem wahren Volumen der Moleküle zusammenhängt. Ausgehend von der Voraussetzung von der Richtigkeit der Lorentz-Lorenzschen Gleichung, findet Verf. die Beziehung:

$$b = 4\sqrt{2} \times r \times d,$$

wo r das spezifische Brechungsvermögen:

$$r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$$

und d die Dichte des Körpers darstellt. Aber auch diese Gleichung gilt nicht ganz streng, was der Verf. durch Annahme des vierwertigen Sauerstoffs und des sechswertigen Kohlenstoffs zu „erklären" sucht. Schliesslich wird die Grösse der „wahren Dichte", wie sie sich aus dem Brechungsvermögen der verdünnten Lösungen ergiebt, mit derselben Grösse, wie sie sich aus der Formel $b = 4\sqrt{2} \times r \times d$ berechnet, verglichen; aus der gefundenen Uebereinstimmung leitet Verf. den Schluss ab, dass die in Betracht kommenden Stoffe bei kritischer Temperatur dieselbe Konstitutionsformel besitzen wie in verdünnten Lösungen. Dieses sucht Verf. durch Beobachtungen von S. Young und Nadeshdin an Fettsäure-Estern zu stützen.

Für Sauerstoff wird angenommen, dass derselbe bei kritischer Temperatur ein Gemisch aus einer Molekel des zweiwertigen mit drei Molekeln des vierwertigen darstellt. CO_2 soll dreifache Moleküle $(CO_2)_3$ bilden. Das Wasser besteht aus einem Gemisch von H_2O und $(H_2O)_2$ u. s. w. Man wird wohl kaum diesen Ausführungen ohne weiteres Glauben schenken wollen.

M. Centnerszwer.

D. Turbaba, **Aus dem Gebiete der Katalyse** (Dissertation. Tomsk 1901. 8⁰. 115 S. russisch). Der Verfasser hatte bereits im Jahre 1888 festgestellt, dass reiner Paraldehyddampf beim andauernden Erwärmen in dem Temperaturintervall von 100 bis 168⁰ keinen nachweisbaren Zerfall in Aldehyd zeigt. Dagegen in Anwesenheit gewisser Substanzen verläuft diese Umwandlung ziemlich schnell, was zum Teil auch früher von Kekulé, Franchimont, Lieben u. a. beobachtet wurde. Dabei hatte es sich herausgestellt, dass dieselben Stoffe, welche bei einer höheren Temperatur die Zersetzung des Paraldehyds in Aldehyd bewirken, bei niedrigen Temperaturen die entgegengesetzte Reaktion, nämlich Polymerisation des Aldehyds zu Paraldehyd einleiten. Derart entgegengesetzte Wirkungen zeigten: HCl, HNO_3, H_2SO_4, $COCl_2$, SO_2, $ZnCl_2$, $CaCl_2$, $HgBr_2$, $HgCl_2$, B_2O_3 und $B(OH)_3$.

Obige Beobachtungen bildeten den Ausgangspunkt einer ausführlichen Untersuchung, welche im Ostwaldschen Institut ausgeführt wurde und eine weitere Prüfung des bekannten Ostwaldschen Satzes von der Nichtbeeinflussung des Gleichgewichtszustandes umkehrbarer Reaktionen durch Anwendung von Katalysatoren bezweckte (vergl. Koelichen, Zeitschr. f. physik. Chemie **33**, 129). Die Untersuchungsmethode war eine dilatometrische, und alle Messungen wurden im Ostwaldschen Thermostaten bei einer konstanten Temperatur von 50,5⁰ C. ausgeführt.

Bei der Bestimmung des Einflusses der Katalysatoren auf das Gleichgewicht zwischen Paraldehyd und Aldehyd ist der Verfasser zunächst vom reinen Paraldehyd ausgegangen, dem er wechselnde Mengen verschiedener Stoffe zusetzte und die durch dieselben bewirkte Volumänderung beobachtete. Bei Anwendung von SO_2, $ZnSO_4$, HCl, $COOH\,COOH$ und H_3PO_4 als Katalysatoren betrug die maximale Volumzunahme im Mittel 8,19⁰/₀ des ursprünglichen Volumens (die einzelnen Werte schwanken zwischen 8,10 bis 8,34). Weniger exakte Messungen mit wechselnden Zusätzen von CCl_3COOH, H_2SO_4, B_2O_3, $CdCl_2$, $HgCl_2$, $ZnCl_2$, $CuSO_4$ und $CdSO_4$ zeigten eine maximale Volumenzunahme von etwa 8,3⁰/₀. Aus diesen Messungen schliesst Verfasser, dass in Uebereinstimmung mit der Theorie der Gleichgewichtszustand einer umkehrbaren Reaktion weder durch die Natur noch die Menge der angewandten Katalysatoren beeinflusst werden kann.

Weiter bestimmte Verfasser die Zusammensetzung der flüssigen Phase im Gleichgewichtszustande in der Weise, dass er Gemische von Paraldehyd mit Aldehyd in verschiedenen Mengenverhältnissen herstellte und nach Zusatz eines Katalysators (H_3PO_4) die Richtung der Volumänderung beobachtete. Durch allmähliches Zusammenziehen der Grenzen des Mischungs-

verhältnisses konnte festgestellt werden, dass das Gleichgewicht zwischen 33,36 und 35,23 % Aldehyd liegt. Genauer wurde dies Verhältnis aus dem Vergleiche der spezifischen Gewichte der im Gleichgewicht befindlichen Gemische mit denjenigen synthetischer Gemenge zu 33,87 % bestimmt.

Im zweiten Teile seiner Abhandlung untersuchte Verfasser den Einfluss der Lösungsmittel und der Konzentration des Paraldehyds auf dessen Gleichgewicht mit Aldehyd, wobei sich herausgestellt hatte, dass beide Faktoren das betreffende Gleichgewicht in hohem Grade beeinflussen, wie aus folgender Tabelle zu entnehmen ist:

Volumen		Prozentgehalt des Aldehyds im Gleichgewichtszustande		
Paraldehyd + + Aldehyd	Lösungsmittel	in Wasser-	Aceton-	Toluollösung
1	10	fast 100	89,7	69,4
1	7	—	—	61,5
1	6	96,5	86	—
1	4	92,8	81,8	53,8
1	2	—	71 (?)	46,3

Aus diesen Daten berechnete der Verfasser für die betrachtete Umwandlung folgende Gleichgewichtskonstanten nach der Gleichung

$$\frac{1-X}{V} = K\left(\frac{X}{V}\right)^3,$$

in welcher V das Volumen der Lösung und $1-X$ die Menge des undissociierten Paraldehyds bedeuten:

Volumen		K für		
Para- und Aldehyd	Lösungsmittel	Wasser (D. E. 81,7)	Aceton (D. E. 20,4)	Toluol (D. E. 2,4)
1	10	—	0,340	2,105
1	7	—	—	2,106
1	6	(0,077)	0,220	—
1	4	—	0,172	1,420
1	2	—	—	0,938

Wie man sieht, verschiebt sich das Gleichgewicht mit zunehmender Verdünnung zu Gunsten des Aldehyds, und das Dissociierungsvermögen der untersuchten Lösungsmittel wächst zugleich mit ihrer Dielektrizitätskonstante.

Zum Schluss bestimmte Verfasser die Umwandlungsgeschwindigkeit des Paraldehyds in wässerigen Lösungen unter dem katalytischen Einflusse einiger Säuren, und hatte dabei gefunden, dass die beschleunigende Wirkung dieser letzteren ungefähr proportional ihrem Leitungsvermögen (Konzentration der H-Ionen. Ref.) war. Dies ersieht man am besten aus folgender Tabelle, in welcher das elektrische Leitvermögen (I) normaler Lösungen genannter Säuren mit ihren beschleunigenden Wirkungen auf die Katalyse des Methylacetats (II), Inversion des Rohrzuckers (III) und die Spaltung des Paraldehyds (IV) verglichen wird.

Säuren	I	II	III	IV
Salzsäure	100	100	100	100
Trichloressigsäure	62,3	68,2	75,4	85
Schwefelsäure	65,1	73,9	53,6	54
Oxalsäure	19,7	17,6	18,6	26,6
Monochloressigsäure	4,9	4,3	4,8	8,6

Zawidzki.

ZUR THEORIE DER LÖSUNGEN.

W. Kistiakowski, **Untersuchungen zur Elektrochemie der Doppelsalze** (Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **33**, 480—496, 592—621. 1901). Die sehr umfangreiche Abhandlung bezweckt hauptsächlich eine experimentelle Bestätigung einer von dem Verfasser bereits im Jahre 1890 (Zeitschr. f. physik. Chemie **6**, 113) ausgesprochenen Ansicht, dass komplexe Salze in wässerigen Lösungen nicht nur zusammengesetzte Anionen, sondern auch zusammengesetzte Kationen bilden können, d. h., dass ausser dem Hittorfschen Zersetzungsschema

$$M_2X_2 \rightleftarrows M^{\cdot} + MX_2{}',$$

auch folgendes:

$$M_2X_2 \rightleftarrows M_2X^{\cdot} + X'$$

gleichberechtigt wäre.

Zu diesem Zwecke wurden zunächst die Untersuchungen von Hellwig (Zeitschr. f. anorg. Chemie **25**, 157) über das Existenzgebiet der Doppelsalze AgJ, $AgNO_3$ und $2\,AgJ$, $AgNO_3$ bei 18° C. wiederholt und dabei gefunden, dass in $AgNO_3$-Lösungen bis zu 0,712 norm. als Bodenkörper das erste Doppelsalz, dagegen in konzentrierten $AgNO_3$-Lösungen (bis 6,5 norm. und darüber) das Salz $2\,AgJ$, $AgNO_3$ auftritt.

Darauf bestimmte der Verf. die elektromotorische Kraft der Konzentrationskette

$$Ag \,\|\, AgNO_3\,(AgJ),\ AgNO_3 \text{ konz.} \,|\, AgNO_3 \,\|\, Ag$$

und fand, dass die beobachteten Potentialwerte, welche je nach den Konzentrationsverhältnissen zwischen 1,6 bis 3,6 Millivolt lagen, mit denen nach der Nernstschen Formel

$$\pi = 0{,}0608 \log \frac{C_1}{C_2}$$

berechneten innerhalb der Versuchsfehler übereinstimmten. Aus dieser Thatsache, dass ein Zusatz von AgJ zu $AgNO_3$-Lösungen den Lösungsdruck des Ag in diesen letzteren erhöht, schliesst er auf das Vorhandensein der Ionen $Ag_3J^{\cdot\cdot}$ in der wässerigen Lösung.

Weiter hatte der Verf. mit einem gewöhnlichen Voltmeter die elektromotorischen Kräfte der Ketten

$$Me \parallel KCN \parallel MeX \parallel Me$$

bestimmt. Nach der Theorie von Abegg und Bodländer sollten derartige elektromotorische Kräfte, welche als relatives Maass der freien Bildungsenergie der betreffenden Doppelsalze anzusehen sind, mit der Abnahme der Zersetzungspotentiale wachsen, was in grossen Zügen durch den Versuch bestätigt wird, wie aus folgender Tabelle zu entnehmen ist:

Me	Zersetzungs-Potential	E. M. K.
Mg	2,37 (?)	ca. 0,0 (?)
Al	1,3 (?)	ca. 0,1 (?)
Zn	0,77	0,49; 0,49 (Hittorf)
Cd	0,42	0,59; 0,60 (Hittorf)
Fe	0,34	negativ unbeständ.
Ni	0,23	0,40
Pb	0,14	0,30
H	0,00	ca. 1,0 (?)
Cu	— 0,34	1,58; 1,56 (Hittorf); 1,45 (Ostw.)
Hg	— 0,75	1,30
Ag	— 0,79	1,34; 1,36 (Hittorf).

Im letzten Teile seiner Abhandlung wendet sich Verf. der experimentellen Bestimmung der Ueberführungszahlen komplexer Ionen zu, bespricht ausführlich einige unwesentliche Verbesserungen der von ihm früher ausgearbeiteten Methode (loc. cit.) und teilt Resultate neuer Messungen an folgenden komplexen Salzen mit: $Ag_3Cr(C_2O_4)_3$, $K_4Fe(CN)_6$ und $K_3CO(CN)_6$, aus welchen die Anwendbarkeit des Kohlrausch-Hittorfschen Gesetzes auf komplexe Ionen gefolgert wird.

Ausser diesen experimentellen Beiträgen enthält die Arbeit theoretische Betrachtungen über chemische und elektrochemische Theorie der Salzbildung, über Bedeutung des Elektronenbegriffes für elektrochemische Vorgänge und dergl., die aber nichts wesentlich Neues enthalten und sich im kurzen Auszuge nicht wiedergeben lassen.

Zawidzki.

M. Centnerszwer, **Ueber das Ionisierungsvermögen des flüssigen Cyanwasserstoffs** (Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **33**, 547. 1901). **Ueber einige Eigenschaften des flüssigen Cyans** (loc. cit. **33**, 545. 1901). Waldens Untersuchungen zeigten, dass Nitrile im allgemeinen ein beträchtliches Ionisierungsvermögen aufweisen. Daraus war zu erwarten, dass auch dem einfachsten Homologen dieser Körperklasse, dem Wasserstoffnitril oder dem Cyanwasserstoff, dieselbe Fähigkeit in noch höherem Grade zukommen sollte, und dies um so mehr, da ja vor kurzem Schlundt die Dielektrizitätskonstante dieses Stoffes gleich 95 gefunden hat. Die Versuche des Verfassers hatten obige Vermutung vollauf bestätigt. Aus den Messungen der elektrolytischen Leitfähigkeit von KJ und $S(CN_3)_3J$ in flüssigem HCN hatte sich nämlich herausgestellt, dass das molekulare Leitvermögen dieser Salze um das Vierfache dasjenige in wässerigen Lösungen übertrifft. Auch zeigte die Blausäure selbst ein spezifisches Leitvermögen von der Grösse $0,5 \cdot 10^{-5}$.

Der oben erwähnte Analogieschluss lässt sich nicht auf flüssiges Cyan ausdehnen, denn in Uebereinstimmung mit älteren Versuchen von Gore hatte der Verfasser gefunden, dass diesem Körper ein überaus geringes Lösungsvermögen sowohl für anorganische wie auch organische Salze zukommt. Auch selber leitet er den elektrischen Strom sehr schlecht, ebenso wie die in ihm gelösten Salze. Auf Grund dieses Verhaltens vermutet der Verfasser, dass dem flüssigen Cyan eine einfachere Konstitution als dem gasförmigen $(CN)_2$ zukommen dürfte.

Zawidzki.

Adolfo Campetti, **Ueber die Beziehung zwischen Löslichkeit und Lösungswärme.** (Il nuovo Cimento, August 1901.) Die bekannte van't Hoffsche Gleichung $q = -RT^2 \frac{d \lg \text{nat} K}{dT}$ geht unter der Voraussetzung einer angenähert konstanten Lösungswärme integriert über in

$$q = -R \frac{(\lg \text{nat} K_2 - \lg \text{nat} K_1)}{T_2 - T_1} T_1 T_2$$

und, wenn man mit c_1 und c_2 die Sättigungskonzentrationen bei den Temperaturen c_1 und c_2 bezeichnet, in $q = -R \frac{\lg \text{nat} \frac{c_2}{c_1} T_1 T_2}{T_2 - T_1}$. Diese Gleichung gilt streng nur für verdünnte Lösungen, da man für konzentrierte das Verhältnis zwischen Konzentration und osmotischem Drucke nicht kennt. Zur experimentellen Prüfung wurden einerseits die Lösungswärme für Harnstoff und Mannit direkt kalorimetrisch bestimmt, anderseits die Sättigungskonzentrationen bei den Temperaturen von 10, 15 und 20°. Es ergab sich, dass die auf beiden Wegen für q erhaltenen Werte gut übereinstimmten, wenn man mit c das Gewicht der in 100 g H_2O gelösten Menge bezeichnet, dagegen zeigten sich erhebliche Differenzen, wenn c die in 100 ccm Lösung gelöste Menge bedeutet (dieses Resultat ist selbstverständlich, da der Ersatz von u durch c nur die erste Bedeutung zulässt). Ein abschliessendes Urteil über die Gültigkeit der Gleichung ist jedoch erst nach weiteren Experimentaluntersuchungen möglich.

O. Sackur.

W. J. Busnikow, **Ueber die Absorption des Wassers durch verschiedene bestimmte chemische Körper und die Verteilung des**

absorbierten Wassers zwischen zwei Massen homogener und inhomogener Körper (Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **32**, 551, **33**, 412). Der Verf. ist schon seit 1897 (Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **29**, 488 und **30**, 418) damit beschäftigt, „Hydrate" nach einer eigenartigen Methode darzustellen. Das Rezept dazu ist folgendes: in einem Exsikkator stellt man in einem gewogenen Gläschen die Substanz (z. B. Schwefelsäure) über Wasser und bestimmt zu passenden Zeiten die Gewichtszunahme. Dividiert man die letzte durch die Anzahl Stunden, welche zwischen zwei Wägungen verflossen sind, so findet man die Gewichtszunahme pro Stunde nicht konstant, auch nicht stetig abnehmend, sondern unregelmässig zu- und abnehmend. Man würde diese Unregelmässigkeiten durch Temperaturschwankungen erklären wollen, jedoch erscheint diese Art der Erklärung dem Verf. weniger plausibel als die Annahme der Bildung verschiedener Hydrate. „Immer wenn die Bildung eines bestimmten Hydrates stattfindet, verlangsamt sich bedeutend die Absorption des Wassers, um nachher wieder eine Zunahme bis zur Bildung eines nächsten Hydrats zu erfahren."

Die Unhaltbarkeit dieses Schlusses leuchtet von selber ein: denn die Verdampfungsgeschwindigkeit wird — caeteris paribus — dem Unterschiede des Dampfdruckes des reinen Wassers und des Partialdruckes des Wassers in der Schwefelsäure proportional sein; letzterer muss sich aber in einem homogenen System stetig mit der Zusammensetzung ändern, womit jeder Grund für das Auftreten von Maxima fortfällt. Ueber diese Erscheinung superponiert sich aber die Diffusion in der Dampf- und Flüssigkeitsphase und Strömungen, welche darin durch Temperaturänderungen hervorgerufen werden. In der That überzeugt man sich leicht, dass die Kurven, welche die Menge des verdampfenden Wassers in ihrer Abhängigkeit von der Zeit darstellen, durchweg stetig verlaufen: die Unstetigkeiten treten erst zu Tage, wenn man mit den Differenzen des in bestimmten Zeitintervallen verdampften Wassers rechnet: dann fallen offenbar die sekundären Einflüsse stark ins Gewicht. Es lässt sich also voraussehen, dass, je grösser die Temperaturunterschiede sein werden, um so grösser auch die Ausbeute an Hydraten ausfallen wird.

In dieser Richtung werden nun verschiedene Stoffe untersucht: H_2SO_4, $MgCl_2$, $NaCl$, Na_2CO_3 und noch viele andere, ohne dass dabei etwas sich ergeben würde, was der gesunde Menschenverstand nicht von vornherein hätte vorhersagen können: so ergiebt sich, dass zwei verdünnte Schwefelsäuren, wenn sie sich nebeneinander im Exsikkator befinden, ihre Konzentration ausgleichen; konzentriertere Lösungen thun das jedoch nicht u. s. w. Zu bewundern bleibt nur die Geduld des Verfassers, welcher manche Versuche 861 Tage und noch länger fortgesetzt hat, was ausgereicht hätte, um ihn über die Theorie seiner Experimente durch geeignete Litteraturstudien zu informieren. M. Centnerszwer.

J. S. Plotnikow, **Ueber die Bestimmung der Avidität des Phenols nach thermochemischer Methode** (Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **33**, 51—61). Die Avidität des Phenols wurde gemessen mittels der Bestimmung des thermischen Effekts bei der Einwirkung von Phenol auf Natriumsulfat. Bei der Einwirkung von einem Grammäquivalent Phenol auf ein Aequivalent Natriumsulfat werden 225 kleine Kalorien absorbiert. Bezeichnet man mit x den Bruchteil der Menge Natriumsulfat, welcher durch Zusatz von einem Aequivalent Phenol zersetzt wird (im Sinne der Dissociationstheorie ist er annähernd dem Dissociationsgrad des Phenols gleich), so berechnet sich daraus — unter Berücksichtigung der Mischungswärmen, welche vom Verfasser durch besondere Versuche festgestellt worden sind, x zu 0,025. Die Avidität des Phenols ist demnach = 0,0126 (die Avidität der Schwefelsäure = 0,49 gesetzt). Das Phenol ist demnach bedeutend schwächer als Essigsäure und etwas stärker als Borsäure.

Aus den bekannten Bestimmungen der Hydrolyse des Kaliumphenolats (Shields, Zeitschr. f. physik. Chemie **12**, 175) und Leitfähigkeitsmessungen von Walker (Zeitschr. f. physik. Chemie **32**, 137) geht hervor, dass Phenol bedeutend schwächer als Borsäure und wenig stärker als Kohlensäure ist. (Ref.)

M. Centnerszwer.

LITTERATURÜBERSICHT.

(B. f.) = Besprechung folgt.

Wissenschaftliche Elektrochemie.

Ch. M. Pasea. Ueber die relative Stärke schwacher Lösungen gewisser Sulfate und ihres Wassers. Elektrochem. Zeitschr. **8**, 215—221 (1902). Anscheinend eine Uebersetzung eines englischen Originals, deren Quelle nicht mitgeteilt ist. Die Arbeit scheint sich mit der Volumveränderung bei dem Vorgange der Auflösung von Salzen in Wasser zu beschäftigen. Die Besprechung muss verschoben werden, bis das Original vorliegt, da, wenigstens nach der Ueberschrift zu urteilen, die Uebersetzung nicht ganz einwandsfrei zu sein scheint.

H. D.

M. Krüger. Die Elektrochemie im Jahre 1901. Elektrochem. Zeitschr. **8**, 231—234 (1902). Fortsetzung soll folgen.

J. A. Matthews. Alloys as solutions. Engin. and Min. Journ. **72**, 819—822 und 851—855 (1901). Verf. stellt die Gefrierkurven von Legierungen von *Ag-Cu*, *Sb-Al*, *Al-Sn*, *Al-Cu*, *Ag-Au* und *Cu-Sb* auf. Der Zusatz von einem Metall zu einem anderen erniedrigt den Gefrierpunkt; treten an gewissen Stellen Maxima der Kurven „Gefrierpunkt — Zusammensetzung" auf, so ist dort die Existenz einer Metallverbindung anzunehmen, deren Gefrierpunkt durch Zusatz des einen wie auch des anderen Metalles erniedrigt wird. Gold und Silber mischen sich in allen Verhältnissen und geben keine einheitlichen Verbindungen. Kupfer und Antimon bilden die als Venus-Metall bekannte, stark gefärbte Verbindung Cu_5Sb_2. Legierungen, die mehr Kupfer enthalten, als dieser Verbindung entspricht, enthalten kein freies Antimon, sondern sind Legierungen zwischen den Metallen *Cu* und Cu_5Sb_2, solche, die weniger Kupfer enthalten, weisen kein freies Kupfer auf. In gleicher Weise finden sich in der *Cu-Al*-Kurve die Verbindungen Cu_2Al_5 und $AlCu_3$, entsprechend 48,49 und 87,6% *Cu*. Die Legierungen unter 48,49% *Cu* enthalten weder freies Kupfer, noch das Metall $AlCu_3$, sondern nur Cu_2Al_5 und *Al*, die zwischen 48,49 und 87,6% liegenden enthalten kein freies *Cu* und *Al*, sondern nur Cu_2Al_5 und $AlCu_3$ u. s. f. Verf. fand ferner die Verbindung *SbAl* (81,6% *Sb*). Vorzügliche mikrophotographische Aufnahmen zeigen das Aussehen der Legierungen. Man erkennt die in der Legierung vorhandenen Verbindungen. H. D.

W. Campbell. Alloys of copper and tin. Engineering **73**, 61—64 und 95—98 (1902). Mikrophotographische Studien. Es sind 118 Photographieen mitgeteilt, die das Ineinanderlagern der Metalle und Metallverbindungen sehr anschaulich darstellen. H. D.

Englisch. Ueber periodische Reaktionen. Württemberg. Bezirksverein des Vereins Deutscher Chemiker, Zeitschr. f. angew. Chemie **15**, 22, 23 (1902). (B. f.)

Hell. Ueber die Katalyse. Württemberg. Bezirksverein des Vereins Deutscher Chemiker, Zeitschr. f. angew. Chemie **15**, 23 (1902). Ein Referat über dieses Thema, speziell über die Arbeiten Ostwalds und seiner Schüler.

Wanner. Pyrometer zur Messung hoher Temperaturen. Zeitschr. f. angew. Chemie **15**, 44, 45 (1902). Der Apparat besteht aus einem 30 cm langen, wie ein Fernrohr gestalteten Photometer. Die Helligkeit eines Teiles des Spektrums, die von der Temperatur abhängig ist, wird mit derjenigen einer Glühlampe verglichen, die die eine Hälfte des Gesichtsfeldes beleuchtet. Durch Drehung eines Nickolschen Prismas werden beide Hälften des Gesichtsfeldes auf gleiche Helligkeit gebracht und an einer Gradteilung die Temperatur abgelesen. Die Glühlampe wird von Zeit zu Zeit mittels desselben Apparates mit einer Normalkerze verglichen. Der Messbereich des Apparates ist 900 bis 1900° mit einer Ablese-Genauigkeit von 1°. Wanner fand z. B. für Schlacke aus einem Hochofen 1421°, flüssiges Eisen 1484°, Thomasschlacke aus dem Konverter fliessend 1700°, Ultramarinofen 926°. Der Apparat ist von R Hase, Hannover, Taubenfeld 21a, zu beziehen. H. D.

O. Sackur. Bemerkung zu der Abhandlung des Herrn Kühling: Ueber die Einwirkung von Kohlensäure und Alkalisalzen auf Metalloxyde etc. Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **35**, 94—96 (1902). Die Erwiderung bezieht sich auf die in unserer Zeitschrift **8**, 17 charakterisierte Arbeit Kühlings. Verf. zeigt durch Anwendung der Massenwirkungs-Regeln, dass die Versuche Kühlings, die ihn zu einem Angriff auf die Dissociationstheorie verleiteten, nicht nur nicht dazu berechtigen, sondern im Gegenteil als eine Bestätigung der Dissociationstheorie angesehen werden müssen. H. D.

G. Bodländer. Ueber die relative Stärke der Salz- und Salpetersäure. Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **35**, 99—102 (1902). Ebenfalls wie die vorhergehende Arbeit eine Erklärung der Kühlingschen Resultate auf Grund der Ionentheorie. H. D.

A. Hantzsch und A. Barth. Charakteristik von Pseudosäuren durch abnorme Beziehungen zwischen der Affinitätskonstanten und Hydrolyse ihrer Salze. Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **35**, 210—226 (1902). (B. f.)

A. Hantzsch. Affinitätskonstanten einiger Nitramine und Isonitramine. Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **35**, 265—268 (1902). (B. f.)

Angewandte Elektrochemie.

J. B. C. Kershaw. The Electro-Chemical and Electro-Metallurgical Industries in 1901. Schluss. The Electrician **48**, 462—464 (1902). Das Referat behandelt Kupferindustrie, Hypochlorite und Bleichlösungen, Nickel, Ozon, Zink und verschiedene Produkte, wie Karborund u. s. w.

H. Procter Smith. Vanadium, its extraction and Uses. Journ. of chemical Industr. **20**, 1183 bis 1188 (1901). (B. f.)

P. Straneo. Alcune considerazioni sulla preparazione elettrolitica dell'ossido e dei sali di cromo. Chim. Industr. **4**, 2—4 (1902). (B. f.)

W. R. Cooper. Production of Electrical Energie from Carbon. Feildens Mag. **6**, 9—15 (1902). (B. f.)

A. J. Irwin. Electrolytic cyanide Vat. Electric. World and Engin. **39**, 32. Apparat zum Extrahieren von Erzen. (B. f.)

Calciumcarbid in Oesterreich. Engineer., Dezbr. Der Carbidverbrauch in Oesterreich ist sehr stark, da die staatlichen und privaten Bahnen Acetylenbeleuchtung eingeführt haben. Es existieren fünf Fabriken; diese und einige projektierte Anlagen haben zusammen etwa 80000 PS. Die Fabriken haben sich zu einem Kartell zusammengethan. Ihr Carbid ist sehr gut, und sie garantieren auf 280 Liter Acetylen pro Kilogramm. Ausländische Konkurrenz brauchen sie wegen des hohen Zolles nicht zu fürchten. H. D.

The Manufacture of Porter Storage Batteries. Electric. World and Engin. **39**, 49. Beschreibung einer Fabrik der Porter Batterie Co.

E. Fouché. L'état actuel de l'éclairage par acétylène dissous. Rev. technique **23**, 14—16 (1902). Der vor der Société française de Physique gehaltene Vortrag behandelt die Auflösung des Acetylens in Aceton, die Explosivität dieser Lösung, Verwendung u. s. w. H. D.

J. Knappich. Unexplosives Acetylen. Acetylen in Wiss. u. Ind. **5**, 17—19 (1902). Verf. hängt eine starke Reklame der Gasindustrie Ulm etwas tiefer.

Les industries électro-thermiques. Electricien **22**, 41—42 (1902). Allgemein gehaltene Plauderei über den elektrischen Ofen ohne irgend welche spezielle Angaben.

Herstellung und Verwendung des Acetylen in Schweden. Acetylen in Wiss. u. Ind. **5**, 24, 25 (1902). In Schweden machen folgende Fabriken Carbid: Alby Calcium Carbidfabrik in Alby, Örebro Elektriska Akt.-Bol. in Örebro, Trollhättans Elektriska Kraftaktiebolag in Trollhättan, Stockholms Superfosfat Aktiebolag Stockholm. Der Preis ist zur Zeit 200 Kronen (225 Mk.) pro Tonne. Interessant ist eine Preiszusammenstellung für 11520 Kerzenstunden:

Gereinigtes Petroleum . . .	149,97	Doll.,
Kohlengas mit gew. Brennern .	291,85	„
Elektrische Glühlampen . . .	236,88	„
Acetylen	125,53	„

H. D.

L. Bauke. Bemerkungen über die Abwässerfrage in rechtlicher Hinsicht. Chemische Industrie **25**, 25—34 (1902). Diese für die elektrochemische Technik wichtige Frage behandelt Verf. vom juristischen Standpunkte; ausser privatrechtlichen Bestimmungen werden die Bestimmungen der Reichs-Gewerbeordnung, der anderen Bundesstaaten sowie die Motive zu diesen Bestimmungen durchgesprochen. H. D.

SPRECHSAAL.

Im Anschluss an meine Mitteilung in Heft 3 dieses Jahrganges, S. 43, trage ich hiermit nach, dass das Prinzip der mitgeteilten Flüssigkeitswiderstände im Nernstschen Laboratorium bereits seit längerer Zeit im Gebrauch und in Wied. Ann. **60**, 611 (1897) und Ostw. Zeitschr. **35**, 393 beschrieben worden ist. Dieselben zeichnen sich, wie aus der citierten Arbeit von Nernst hervorgeht, noch dadurch aus, dass sie konstante elektrostatische Kapazität besitzen. Der einzige Unterschied der von mir gezeichneten Form ist der, dass sie auch für Gleichströme anwendbar ist. Die Priorität des wesentlichen Teiles gebührt aber zweifellos meinem Freunde Nernst, dessen brieflichen Hinweis darauf ich hiermit zur Kenntnis zu bringen nicht versäumen möchte. R. A.

GESCHÄFTLICHE VERÖFFENTLICHUNGEN.

Kaehler & Martini, Berlin, sandten uns eine Preisliste für 1902 über Apparate und Reagentien von bei dieser Firma bekannter Reichhaltigkeit. Besonders sei auf die Normalflüssigkeiten aufmerksam gemacht, bei deren Herstellung die Firma die von Professor J. Wagner vorgeschlagenen Normen befolgt hat. Auch auf die elektrischen Heizvorrichtungen sei aufmerksam gemacht.

Die Kommanditgesellschaft für den Bau von Feuerungs-, Verdampf- und Trockenanlagen, L. Kaufmann & Co., Aachen, sandte uns ein Album ausgeführter Anlagen, welches im Verlag von C. H. Georgi in Aachen erschienen und von dort zu beziehen ist, sowohl in deutscher, wie französischer und englischer Sprache (Preis 4 Mk.). Es enthält 98 Figurentafeln vorzüglicher Ausführung, Verdampfanlagen für Aetznatron, Aetzkali, Salpeter, Kalisalze, Salzsole u. a. und giebt einen guten Ueberblick über die heutige Apparatur und Maschinerie solcher Anlagen, die ja für die Alkali- und Chlorindustrie von grosser Wichtigkeit sind. Ein Prospekt mit Text in Form einer Abhandlung über solche Anlagen ist dem Album beigegeben.

Zeitschrift für Farben- und Textil-Chemie, mit Einschluss der verwandten Gebiete der organischen chemischen Industrie und der Textilindustrie. Verlag von Vieweg & Sohn, Braunschweig. Herausgegeben von Dr. A. Buntrock in Karlsruhe. Die erste Nummer dieser neuen Zeitschrift enthält die Arbeiten: Aetherifizierung von Carbinolen durch Alkohole, von O. Fischer und Weiss; Vorkommen von Diazoamido-, bezw. Diazooxyverbindungen in Azofarbstoffen, von W. Vaubel; Beiträge zur Geschichte der Azofarbstoffe, von G. Schultz; Bemerkungen dazu von O. N. Witt;

Ein neues künstliches System der Azofarbstoffe, von H. Bucherer; Ein neues Zeugdruckverfahren, der textile Flachdruck, von F. Haber; Versuche zur Verbesserung der Lichtechtheit der Baumwollenfaserstoffe, von P. Krais; Unterricht in den Färberei-Fachschulen, von W. Herbig; Patentnachrichten, Repertorium, Wirtschaftliches u. s. w. Unsere Leser werden sich hiernach ein Bild von dem Zweck und Ziel der Zeitschrift machen können.

FRAGEKASTEN.

(Die einlaufenden Fragen werden anonym wiedergegeben. Die Antworten, anonym oder gezeichnet, sollen in der Regel nicht vor dem folgenden Hefte erscheinen, um einer allgemeinen Beteiligung dabei Zeit und Gelegenheit zu geben.)

Frage Nr. 6. Unter dem Titel: „Eine neue Methode zur Bestimmung von Ionenbeweglichkeiten" (diese Zeitschrift **7**, 618) hat Prof. Abegg über Versuche von Hn. Steele berichtet, aus denen hervorgeht, dass die absolute Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen dem Dissociationsgrad proportional ist. Dies scheint mir der Arrheniusschen Theorie zu widersprechen.

Denn nennen wir x den Dissociationsgrad einer Lösung, Λ_φ ihre Aequivalent-Leitfähigkeit, so ist

$$\Lambda_\varphi = x\,\Lambda_\infty = x\,(u_0 + v_0)\,K,$$

wo K eine Konstante, u_0 und v_0 die spezifischen Ionengeschwindigkeiten für unendliche Verdünnung sind.

Wenn wir mit Herrn Steele annehmen, dass

$$u = x \cdot u_0 \quad \text{und} \quad v = x \cdot v_0$$

ist und u, v die spezifischen Ionengeschwindigkeiten für die Verdünnung φ bezeichnen, so wird

$$\Lambda_\varphi = (u + v)\,K,$$

was nicht sein kann, denn Λ_φ, welches ein Maass der die Lösung passierenden Elektrizitätsmenge ist, muss proportional sein der Summe der Ionengeschwindigkeiten $(u + v)$ und auch der Anzahl dieser Ionen, d. h. dem Dissociationsgrade.

Wenn man übrigens n die Ueberführungszahl eines Ions nennt und u seine spezifische Geschwindigkeit, so muss

$$u = \frac{n\,\Lambda_\varphi}{x\,F}$$

sein, und es scheint nicht, dass Herr Steele den Faktor x in der Berechnung der Tabelle auf S. 622 dieser Zeitschrift **7** berücksichtigt hat.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Hauptversammlung 1902.

Der Vorstand hat beschlossen, die Hauptversammlung 1902 in Würzburg, und zwar unmittelbar vor Pfingsten, am 14. bis 16. Mai, abzuhalten.

Anmeldungen zu Vorträgen werden schon jetzt erbeten.

Anträge zur Tagesordnung der Hauptversammlung sind satzungsgemäss acht Wochen vorher, also spätestens am 19. März, dem Vorstande schriftlich zu übermitteln.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit, und zwar nach dem Auslande unter Kreuzband, nach dem Inlande ohne solches, wie bei Tageszeitungen. Die Nachlieferung fehlender Nummern ist deshalb im Inlande möglichst bald bei der Bestell-Postanstalt nachzusuchen, ebenso ist diese — wie auch die Geschäftsstelle — von Adressenänderungen zu benachrichtigen. Etwaige weitere Mitteilungen über fehlende Hefte, insbesondere vom Auslande, sind an die Geschäftsstelle zu richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 13. Februar einschliesslich) zu erheben.

Nr. 781. Glaser, Dr. Fritz, Karlsruhe, phys.-chem. Institut der Techn. Hochschule; durch Max Le Blanc.

Adressenänderungen.

Nr. 621. Cohen, jetzt: Professor, chem. Universitäts-Laboratorium, Amsterdam, Roetersstraet.

„ 709. Thiel, jetzt: Clausthal im Harz.

Berichtigung zum Mitgliederverzeichnis.

Nr. 721. Siegrist (nicht Sigrist), Zürich V, Plattenstrasse 33.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Herausgegeben von der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft,

unter Leitung von

Prof. Dr. R. ABEGG-Breslau.

Verlag von WILHELM KNAPP in Halle a. S.

Nr. 6. 6. Februar 1902. VIII. Jahrgang.

Die Zeitschrift für Elektrochemie erscheint wöchentlich einmal an jedem Donnerstag im monatlichen Umfang von etwa 6 Bogen. Das Abonnement kostet vierteljährlich Mk. 4,—. Für Mitglieder der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft kostenfrei. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post (Post-Zeitungs-Katalog Nr. 8485), sowie die Verlagsbuchhandlung von Wilhelm Knapp in Halle a. S., Mühlweg 19, entgegen; Inserate werden für die dreigespaltene Petitzeile mit 30 Pfg. berechnet. Bei Wiederholungen tritt Ermässigung ein.

Die Adresse der Redaktion für Manuskripte u. s. w. ist: Professor Dr. R. Abegg, Breslau, Kaiser Wilhelmstrasse 70. Alle **geschäftlichen Zusendungen** werden an Herrn Privatdozent Dr. H. Danneel, Aachen, Theresienstrasse 19, erbeten. Von Originalarbeiten werden, wenn andere Wünsche **auf den Manuskripten** oder **Korrekturbogen** nicht geäussert werden, den Herren Autoren 25 Sonderabdrücke zugestellt.

Inhalt des sechsten Heftes.

Namen- und Sach-Register.

Bei der Redaktion eingegangene Abhandlungen:

H. Wolf: Zur Kenntnis der Leitfähigkeit von Lösungen gemischter Elektrolyte (28. 1.). — L. Liebmann: Ueber einen modifizierten Moissanschen Schmelzofen (1. 2.).

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 6. 6. Februar 1902. VIII. Jahrgang.

ZUR PHYSIKALISCHEN CHEMIE DER SCHWEFELSÄURE.

Von *Otto Sackur.*

Infolge der grossen Bedeutung, welche die Schwefelsäure durch ihre neue Darstellungsweise nach dem Kontaktverfahren gewonnen hat, ist sie in den letzten Jahren sowohl in wissenschaftlichen wie in technischen Laboratorien häufig Gegenstand experimenteller Untersuchungen geworden, die sehr merkwürdige und zum Teil einander scheinbar widersprechende Resultate gezeitigt haben [1]). Eine einheitliche Zusammenfassung derselben von physikalisch-chemischen Gesichtspunkten zeigt, welche eminente Bedeutung die Gesetze des Gleichgewichts und der Reaktionsgeschwindigkeit auch für die Technik gewonnen haben. Denn auch alle auf den ersten Blick überraschenden Erfahrungen, welche erst durch langwierige und kostspielige Untersuchungen zum Zwecke einer billigen Darstellung im grossen gesammelt werden mussten, stehen im Einklange mit ihnen und lassen sich aus ihnen vorhersagen.

Die Entwicklung der Schwefelsäurefabrikation nach dem Kontaktverfahren begann mit der Entdeckung der katalytischen Wirkung des Platins beim Schwefelsäureprozess durch den englischen Essigsäurefabrikanten Philips im Jahre 1831. 20 Jahre später fanden Wöhler und Mahla, dass auch andere Substanzen, z. B. Braunstein, ähnliche katalytische Eigenschaften hätten wie das Platin. Doch war nach allen diesen Darstellungsweisen die Ausbeute zu gering, als dass eine ernste Konkurrenz mit dem älteren Bleikammerprozess möglich geworden wäre. Im Jahre 1875 fand Clemens Winkler, dass nur ein stöchiometrisches Gemisch von 2 Vol. schwefliger Säure und 1 Vol. Sauerstoff geeignet sei, fast vollkommen in Schwefelsäureanhydrid übergeführt zu werden, und dass jede Verdünnung, durch indifferente Gase sowohl wie durch einen der Reaktionsbestandteile selbst, für die Ausbeute an SO_3 nur schädlich wirkte. Ein solches stöchiometrisches Gemisch von reinem Schwefeldioxyd und Sauerstoff erhält man am besten durch Zersetzung der gewöhnlichen Schwefelsäure des Handels durch Glühhitze unter vorheriger Kondensation des Wasserdampfes. Es war somit durch die Winklerschen Versuche eine Methode gegeben, auf einfachem Wege aus der käuflichen Schwefelsäure die sogen. rauchende darzustellen. Dieses Verfahren war natürlich nicht geeignet, den Bleikammerprozess zu verdrängen, sondern hatte im Gegenteil denselben zu seiner Voraussetzung.

Die Winklerschen Ergebnisse stehen jedoch im Gegensatz zu den Gesetzen des chemischen Gleichgewichts. Die Oxydation des Schwefeldioxyds zu Schwefelsäureanhydrid ist eine umkehrbare Reaktion im Sinne der Gleichung

$$2\,SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,SO_3.$$

Nach dem Massenwirkungsgesetz ist daher

$$\frac{[SO_2]^2 \cdot [O_2]}{[SO_3]^2} = k,$$

wenn die eckigen Klammern die Konzentrationen des betreffenden Gases in dem gesamten Gasvolumen bezeichnen. Es ergiebt sich daher, dass die Ausbeute an SO_3, d. h. der ökonomische Koëffizient $\frac{SO_3}{SO_2}$ keineswegs ein Maximum ist, wenn die Volumina des Sauerstoffs und der schwefligen Säure in ihrem stöchiometrischen Verhältnisse stehen. Vielmehr ist $\frac{SO_3}{SO_2} = \sqrt{\frac{O_2}{k}}$, die Ausbeute wird also um so ergiebiger, je grösser die Konzentration des Sauerstoffs ist. Auf Grund ähnlicher Betrachtungen unternahm es daher R. Knietsch in der Badischen Anilin- und Sodafabrik, die Winklerschen Versuche einer Nachprüfung zu unterziehen und reine

1) Vergl. R. Knietsch, Ueber die Schwefelsäure und ihre Darstellung nach dem Kontaktverfahren. Ber. d. Deutschen Chem. Ges. 34, 4069; ferner Gahl, Zeitschr. f. physikal. Chemie 33, 208, Schenck, Lieb. Ann. 316, 1, Oddo, Gaz. chim. ital. 31, II, 158 und Lidbury, Zeitschr. f. physikal. Chemie 39, Heft 4, 464. Wenn auch der Inhalt dieser Arbeiten nicht speziell elektrochemisch ist, so wird wohl eine zusammenhängende kritische Darstellung derselben bei der grossen technischen Bedeutung der Schwefelsäure auch für die Leser dieser Zeitschrift von Interesse sein.

schweflige Säure mit Luft stark vermischt der katalytischen Wirkung der Kontaktmasse (Platinasbest) auszusetzen. Es zeigte sich denn auch ganz im Einklange mit der Theorie, dass sich die Ausbeute an Schwefelsäure in dem Maasse steigerte, als sich das Verhältnis des Schwefeldioxyds zum Sauerstoff in dem Reaktionsgemisch zu Gunsten des letzteren verschob.

Eine Verdünnung mit indifferenten Gasen, z. B. Stickstoff, sollte nach der Meinung von Knietsch keinen Einfluss auf die Ausbeute an SO_3 ausüben. Dies ist jedoch ein Irrtum. Bezeichnet man nämlich die Mengen von SO_2, O_2 und SO_3 mit m_1, m_2, m_3, das Gesamtvolum mit v, so ist

$$\frac{m_1^2 m_2}{m_3^2 v} = k,$$

also der ökonomische Koëffizient $\frac{m_3}{m_1} = \sqrt{\frac{m_2}{v \cdot k}}$. Die Ausbeute müsste also mit wachsender Verdünnung durch indifferente Gase kleiner werden. Die Erfahrung steht mit diesem Schlusse nicht im Widerspruche, da nur Gemische von Schwefeldioxyd mit Luft, nicht aber mit reinem Sauerstoff untersucht wurden. Eine Verdünnung mit Luft vergrössert jedoch die Grösse $\frac{m_2}{v}$, die Konzentration des Sauerstoffs, welche allein für die Ausbeute maassgebend ist.

Es wurde nun versucht, an Stelle des künstlichen Reaktionsgemisches die aus dem Kiesofen entweichenden Röstgase, die also die Reaktionsbestandteile in stark verdünntem Zustande enthalten (7 % SO_2, 10 % O und 83 % N), der Kontaktwirkung auszusetzen. Zu diesem Zwecke wurden dieselben in langen bleiernen Rohren, die zugleich zur mechanischen Abscheidung der Asche und des Flugstaubes dienten, direkt aus dem Ofen in das Laboratorium geleitet. Das Resultat der Versuche war ebenso günstig wie bei dem künstlichen Gasgemisch. Als man jedoch diese Versuche in grossem Maassstabe wiederholte, zeigte es sich, dass die katalytische Wirksamkeit der Kontaktmasse bald nachliess und nach einiger Zeit vollständig erlosch. Als Ursachen dieser störenden Erscheinung stellten sich kleine Mengen fremder Stoffe, besonders von Arsenverbindungen, heraus, welche den Röstgasen als Verunreinigungen beigemischt waren. Es zeigte sich also, dass gewisse Stoffe die Eigenschaft haben, die katalytische Wirksamkeit des Platins herabzusetzen und sogar aufzuheben, eine Thatsache, die auch von Bredig[1]) gefunden und von ihm als Vergiftung bezeichnet wurde. Nach ausserordentlich langwierigen und mühevollen Versuchen gelang es schliesslich, die Röstgase durch ein kompliziertes System von feuchten Filterpressen u. s. w., dessen Einzelheiten nicht näher angegeben sind, vollständig von diesen störenden Verunreinigungen zu befreien, und trotzdem zeigte die Kontaktmasse nach längerem Gebrauch, wenn auch erst nach Wochen und Monaten, eine sichere Abnahme ihrer Wirksamkeit. Die Ursache wurde schliesslich in den langen eisernen Röhren gefunden, durch die die Röstgase zum Zwecke einer die Reinigung erleichternden langsamen Abkühlung geleitet werden mussten. Entgegen der bisherigen Annahme musste in diesen eine chemische Einwirkung der sich etwa kondensierenden konzentrierten Schwefelsäure auf das Eisen unter Wasserstoffentwicklung stattfinden. Hierbei entstanden wahrscheinlich infolge der Verunreinigungen des Eisens Spuren von Arsenwasserstoff, die die oben beschriebene allmähliche Vergiftung der Kontaktmasse bewirkten. Ein radikales Mittel hiergegen wurde schliesslich in dem Einblasen von Wasserdampf gefunden; hierdurch wurde einerseits die in den Röstgasen vorhandene hochprozentige Schwefelsäure verdünnt und somit ihre Kondensation in den eisernen Röhren verhindert, anderseits eine vollständige Mischung der noch heissen Röstgase erzielt, infolgedessen der noch unverbrannte, immer etwas arsenhaltige Schwefelnebel vollständig oxydiert wurde.

Die Ausbeute an Schwefelsäure, d. h. das Verhältnis $\frac{SO_3}{SO_2}$ ist abhängig von der Gleichgewichtskonstanten k, und somit auch von der Temperatur. Es ist daher zu erwarten, dass die Reaktion keine beliebigen Temperatursteigerungen verträgt. Bei hohen Temperaturen nämlich müsste nach den bekannten thermodynamischen Gesetzen der Zerfall des Schwefelsäureanhydrids, welcher, wie die thermochemischen Daten lehren, unter Wärmeaufnahme verläuft, steigen. Für den Grossbetrieb am günstigsten wird also für den Verlauf der Reaktion das Temperaturintervall zu wählen

1) Ostwalds Zeitschr. **31**, 258ff.

sein, bei dem einerseits die Oxydation der schwefligen Säure noch eine fast vollständige, nämlich von etwa 98 %, und anderseits die Reaktionsgeschwindigkeit möglichst gross ist. Dieses Temperaturintervall liegt bei Anwendung von Platinasbest als Katalysator zwischen 400 und 450°. Um daher die Kontaktmasse dauernd auf dieser Temperatur zu erhalten, ist es notwendig, sie einerseits bei Beginn der Reaktion anzuheizen, anderseits aber die sehr beträchtliche Reaktionswärme — bei der Oxydation des Schwefeldioxyds werden 22600 cal frei — zu entfernen. Die lysators erreicht wird. Die Erfahrung hat gezeigt, dass bei schnellerem Hindurchströmen der Röstgase durch den Reaktionsofen die Ausbeute geringer wird, ein Beweis dafür, dass in der angewendeten Zeit das Gleichgewicht noch nicht erreicht ist; denn dieses selbst, d. h. die Grösse der Konstanten k, ist natürlich von der Menge des Katalysators unabhängig.

Die Abhängigkeit dieser Grösse und der Reaktionsgeschwindigkeit, und somit auch die der erhaltenen Ausbeute von der Temperatur wird durch die folgende Fig. 20 dargestellt.

Isothermer Verlauf der Reaction $2SO_2 + 3O_2 \rightleftarrows 2SO_3 + 2O_2$.

Reactionsgeschwindigkeit.

Fig. 20.

Nichtbeachtung dieses Umstandes war wohl einer der Gründe, aus denen die älteren Kontaktverfahren praktische Bedeutung nicht erlangt haben. Zur Kühlung der Kontaktmasse werden sehr zweckmässigerweise die Röstgase selbst aussen an ihr vorbeigeleitet, so dass die Reaktionswärme zur Vorwärmung der Reaktionsgase dient.

Die Rentabilität des Verfahrens nach dem Gesichtspunkt: time is money wächst mit der Reaktionsgeschwindigkeit; diese ist abhängig von der Temperatur, der Natur und der Menge des angewandten Katalysators, d. h. von der Geschwindigkeit, mit der die Röstgase die Kontaktmasse durchstreichen. Je langsamer dies geschieht, desto grösser ist die Wahrscheinlichkeit, dass das Reaktionsgleichgewicht beim Hindurchströmen durch die konstante Menge des Katalysators

Wie man sieht, wächst die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur ziemlich rasch bis zu 450°; unter 350° ist sie so gering, dass das Gleichgewicht in der beobachteten Zeit überhaupt noch nicht erreicht wird. Auch oberhalb 450° wächst zwar die Reaktionsgeschwindigkeit, doch kommt die Umsetzung eher zu einem Stillstand, weil die bei diesen Temperaturen ja schon ziemlich beträchtliche Zersetzung des Schwefelsäureanhydrids durch den Katalysator ebenfalls beschleunigt werden muss. Dies zeigt auch die keineswegs überraschende Thatsache, dass die Zersetzung des SO_3 im Porzellanrohr bei Abwesenheit von Platin auch bei sehr hohen Temperaturen (900 bis 1000° C.) äusserst langsam verläuft.

Dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei Temperaturen von 400 bis 450°, bei denen die Oxydation

des Schwefeldioxyds noch fast quantitativ verläuft, durch Platinkontakt schon eine sehr grosse ist, ist ein günstiger Umstand, der das Platin vor allen andern bekannten Katalysatoren auszeichnet.

Die nächste Aufgabe der Technik bestand nun darin, das gebildete Schwefelsäureanhydrid möglichst rasch und vollkommen in hydratische Schwefelsäure überzuführen. Obwohl die Wärmetönung bei der Auflösung in reinem Wasser am grössten ist, gelang es doch auch durch eine Reihe hintereinander aufgestellter Absorptionsflaschen nicht, das Gas in Wasser oder verdünnter Säure vollständig aufzufangen.

Dagegen zeigte es sich, dass 97- bis 99prozentige Schwefelsäure im stande ist, das Schwefelsäureanhydrid momentan und vollständig zu absorbieren. Es gelang in einem einzigen Apparat, das den Kontaktofen verlassende Gas von seinem Gehalt an SO_3 vollständig zu befreien, wenn man nur durch stetigen Zufluss von Wasser oder verdünnter Säure und Ablauf von konzentrierter die Konzentration konstant hielt.

Diese 97- bis 99prozentige Schwefelsäure zeigt nun, wie die graphische Darstellung (Fig. 21) ihrer Eigenschaften zeigt, ausser der auffallend grossen Absorptionsfähigkeit für Schwefelsäureanhydrid noch andere sehr markante Eigenschaften.

Zunächst bildet die Siedepunktskurve bei gewöhnlichem Druck bei dieser Zusammensetzung eine sehr scharfe Spitze. Bei geringerem Gehalt destilliert Wasser über, bei höherem Schwefelsäureanhydrid, während die 98prozentige Säure in konstanter Konzentration übergeht. Die Dampfspannung erreicht an diesem Punkte ein Minimum, oder vielmehr, sie ist überhaupt nicht messbar, das spezifische Gewicht erreicht ein Maximum.

Die elektrische Leitfähigkeit nimmt plötzlich rapide ab, um bei der 100prozentigen Säure den geringsten Wert zu erreichen. Hiermit in Zusammenhang steht die geringe Angreifbarkeit des Eisens durch diese Säure.

Die einfachste Annahme zur Erklärung dieser markanten Eigenschaften der 98prozentigen Säure wäre die, dass dieselbe ein chemisches Individuum darstellt, von der Formel $n\,H_2SO_4 + m\,H_2O$. Als Beweis könnte man das Sieden bei konstant bleibender Zusammensetzung anführen. Da jedoch noch nicht untersucht ist, ob nicht unter verändertem Druck eine andere Säure diese Eigenschaft besitzt, so scheint es besonders unter Berücksichtigung der komplizierten Formel, die man dieser Verbindung zuschreiben müsste, wahrscheinlicher, in den hochprozentigen Säuren

Fig. 21.

eine Dissociation anzunehmen, etwa nach der Gleichung

$$2\, H_2SO_4 \rightleftarrows H_2SO_4 \cdot H_2O + SO_3$$ [1].

Dieser Auffassung scheint eine in allerneuester Zeit ausgeführte Untersuchung von Lidbury zu widersprechen. Lidbury (l. c.) hat nämlich gefunden, dass die Krystallisationsgeschwindigkeit von H_2SO_4 aus unterkühlten Lösungen bei der 100 prozentigen Säure am grössten ist und dass der Zusatz kleiner Mengen sowohl von Wasser als Schwefelsäureanhydrid dieselbe beträchtlich verlangsamen. Dies ist nach den Untersuchungen von Bogojawlonski[2]) ein Beweis dafür, dass diese Stoffe als indifferente Verunreinigungen des Systems und nicht als am Gleichgewicht beteiligte Dissociationsprodukte aufzufassen sind. Jedoch das Dissociationsgleichgewicht, welches durch die Gleichung

$$\frac{[H_2SO_4 \cdot H_2O] \cdot [SO_3]}{[H_2SO_4]^2} = k,$$

dargestellt werden kann, ist natürlich von der Temperatur abhängig, und es ist wohl möglich, dass diese Spaltung bei der sehr tiefen Schmelztemperatur, -10^0 C., praktisch gleich Null ist, während sie bei höheren Temperaturen beträchtliche Werte annehmen kann. Die Annahme dieser Dissociation gestattet uns nun, eine Reihe scheinbar unzusammenhängender Thatsachen verhältnismässig einfach zu erklären. Gahl (l. c.) hat berechnet, dass der Partialdruck von H_2SO_4 beim Verdünnen der 100 prozentigen Säure zunächst nur sehr langsam abnimmt. Durch das Hinzufügen von wenig Wasser steigt nun zunächst die Konzentration des Monohydrates, d. h. die Grösse $[H_2SO_4 \cdot H_2O]$ auf Kosten der reinen Schwefelsäure. Diese ersetzt sich jedoch nach dem Massenwirkungsgesetz sofort wieder aus dem freien Schwefelsäureanhydrid, so dass ihre Konzentration und somit ihr Partialdruck sich in der That nur wenig ändert. Ist der Partialdruck des Schwefelsäureanhydrids sehr klein geworden, so haben wir die Säure vor uns, welche die grösste Absorptionsfähigkeit für dieses Gas haben muss: dieses ist, wie die Erfahrung zeigt, die 98 prozentige. Bis zu diesem Punkte ist der Partialdruck des Wassers gleich Null, also kein freies H_2O in der Lösung vorhanden. Da nun bei weiterer Verdünnung die Lösungsgeschwindigkeit des Schwefelsäureanhydrides abnimmt, so muss das sich bildende Monohydrat und freie Wasser trotz der grossen Lösungswärme ein schlechteres Lösungsmittel sein als H_2SO_4.

Die Erklärung für diese merkwürdige Erscheinung liegt in den Eigenschaften des reinen Schwefelsäureanhydrides. Wie die Untersuchungen von Schenck und Oddo (l. c.) beweisen, existiert dasselbe in zwei polymeren Modifikationen, denen die Formeln SO_3 und S_2O_6 zuzuschreiben sind, welche der letztere aus Molekulargewichts-Bestimmungen in Lösungen von Phosphoroxychlorid bewiesen hat. Die einfache Modifikation schmilzt bei etwa 14^0, die polymere sublimiert ohne zu schmelzen bei höheren Temperaturen. Bei der synthetischen Darstellung entsteht natürlich zuerst die einfache unbeständige Form, welche sich nur langsam, jedoch unter dem katalytischen Einfluss geringster Wassermengen sehr rasch, in die polymere verwandelt. Nun hat Oddo ferner nachgewiesen, dass sich Monoschwefelsäureanhydrid sehr leicht, Dischwefelsäureanhydrid aber nur langsam in H_2SO_4 auflösen. Leitet man also frisch dargestelltes SO_3-Gas in weniger als 98 prozentige, d. h. freies Wasser enthaltende Schwefelsäure, so wird sofort eine Polymerisation stattfinden, und die Absorptionsfähigkeit muss abnehmen.

Unter Berücksichtigung dieser Thatsachen verliert die Erscheinung, dass die 98 prozentige Säure im Gegensatz zu allen anderen Konzentrationen das Schwefelsäureanhydrid momentan absorbiert, ihre Absonderlichkeit. Auch die anderen merkwürdigen Eigenschaften dieser Säure lassen sich wohl durch den geringen Partialdruck des SO_3 und das Fehlen von freiem Wasser erklären. Bei ihr stehen offenbar die Dampfdrucke der drei Bestandteile am Siedepunkte unter Atmosphärendruck in dem gleichen Verhältnis, wie in der Lösung.

Wir haben also in den verdünnten wie in den konzentrierten Schwefelsäuren nicht einfache Lösungen von H_2SO_4 vor uns, sondern müssen eine mehr oder weniger vollständige Dissociation und Hydratation in ihnen annehmen. Die Säure von der Zusammensetzung $H_2SO_4 + H_2O$ ist durch ein Maximum der Schmelzpunktskurve als

---

1) Diesen Erklärungsversuch verdanke ich einer Anregung von Herrn Professor Abegg.

2) Ostwalds Zeitschr. 27, 583.

chemisches Individuum charakterisiert. Die verdünnteren Säuren haben als Lösungen von Wasser, die konzentrierteren von H_2SO_4 in diesem Monohydrat einen niedrigeren Schmelzpunkt. Das Minimum entspricht dem Kryohydrat von $H_2SO_4 \cdot H_2O$ und H_2O. Das nächste Maximum erreicht die 100 prozentige Säure. Auch in der Lösung des Schwefelsäureanhydrides in dieser, der über 100 prozentigen Säure, dem sogen. Oleum, haben wir eine chemische Einwirkung des Lösungsmittels auf den gelösten Stoff anzunehmen. Die Pyroschwefelsäure von der Zusammensetzung $H_2SO_4 + SO_3 = H_2S_2O_7$ hat den höchsten Schmelzpunkt bei 35°. Auch hier sind die höheren und niederen Konzentrationen als Lösungen von SO_3 und H_2SO_4 in diesem Medium aufzufassen und zeigen als solche Schmelzpunktserniedrigungen gegen das Lösungsmittel. Die Minima entsprechen den Kryohydraten von $H_2S_2O_7$ und H_2SO_4, resp. von $H_2S_2O_7$ und SO_3. Die höchstkonzentrierten Oleumsorten haben zwei verschiedene Schmelzpunkte, je nachdem das Schwefelsäureanhydrid schon polymerisiert ist oder nicht.

Die elektrische Leitfähigkeit des Oleums und zugleich sein Angriff auf das Eisen erreichen bei einem Gehalt von etwa 16% SO_3 ein sehr deutliches Maximum. Beide Eigenschaften stehen also ebenso wie in den verdünnten Säuren in engem Zusammenhange, der wohl durch die Anzahl der Wasserstoff-Ionen, d. h. durch die elektrolytische Dissociation von H_2SO_4 und $H_2S_2O_7$ in H_2O, resp. H_2SO_4 bedingt ist.

Breslau, Januar 1902.

(Eingegangen: 22. Januar.)

REPERTORIUM.

NEUERUNGEN AUF DEM GEBIETE DER ELEKTROLYTISCHEN OBERFLÄCHENBEHANDLUNG, GALVANOPLASTIK UND VERWANDTES.

III.

Die Zahl der Patente auf dem galvanotechnischen Gebiete ist gross, und häufig findet man in ihnen Dinge beschrieben, welche es nicht zu verdienen scheinen, dass der Verfasser ihrethalben die Ausgaben machte, die mit der Patentierung einer Erfindung verknüpft sind. Simple Apparate, kleine Kunstgriffe, auch Metallbäder von altbekannter Zusammensetzung, Dinge, welchen die Liberalität manches ausserdeutschen Patentamtes den gesetzlichen Schutz nicht versagen will oder kann, erscheinen alljährlich als neue Errungenschaften und werden mit voller Ueberzeugung angepriesen. In keinem Teile der technischen Elektrochemie ist man geneigter, mit scharfen Ausdrücken sich gegen die Erfinderwut zu wenden, und in keinem wäre es weniger angebracht. Denn erstens steckt ja in der allergrössten Mehrzahl der patentierten Erfindungen überhaupt, auch wenn sie unbewusst nur eine Wiederholung darstellen, ein gutes Maass intensiver geistiger Arbeit, welches anzuerkennen dem über grössere Litteraturkenntnisse verfügenden Kritiker nicht immer leicht wird, da er sich nur schwer in die Situation des nicht büchergelehrten Erfinders versetzen kann. Zweitens muss man sich zum Verständnisse der eigentümlichen Stellung, welche die Elektroplattierer in der Elektrochemie einnehmen, vergegenwärtigen, dass ihre Kunst anfangs ausschliesslich und auch heute noch zum grössten Teile von wissenschaftlich nicht geschulten, wenn auch sonst in ihrem Fache vorzüglich beschlagenen Leuten ausgeübt wird, dass die Litteratur sich ursprünglich auf die Sammlung von Rezepten beschränkte, dass selbst diese dem kleinen Fachmanne im allgemeinen nicht leicht zugänglich waren, und dass die Vorkenntnisse, welche zum Verständnisse der auf wissenschaftlichem Boden stehenden Publikationen von Taucher, Steinach & Buchner, Langbein, Stockmeyer, Pfanhauser, Jordis u. a. notwendig sind, auch heute noch einer nicht unbedeutenden Zahl von galvanostegisch arbeitenden Erfindern fehlen. Wir dürfen auch nicht vergessen, dass die Entwicklung der Elektroplattierung in eine Zeit fällt, in welcher die Messinstrumentenkunde nur erst dem Schwachstromtechniker geläufig war, und um so mehr Anerkennung verdienen also die Verfasser der meist vortrefflichen Rezepte aus früherer Zeit, welche übrigens im „Metallarbeiter" noch immer eine laufende und wertvolle Ergänzung erfahren. Aus dem Grunde müssen wir den Leser auch um Nachsicht bitten, falls er etwa in den folgenden Abschnitten einen alten Bekannten wiederfinden sollte. — Für mehrfache Hinweise ist Ref. Herrn Dr. H. Pawek in Wien zu Danke verpflichtet.

I. Apparatur. Boissier, dem auch andere galvanostegische Apparate geschützt worden sind[1]),

1) Galvanisierapparat zur Massenplattierung, diese Zeitschr. **5**, 334.

beschreibt einen **verbesserten Apparat zum Gebrauche bei der Elektroplattierung**[1]). Er dient, ebenso wie die in desselben Verfassers englischem[2]) und amerikanischem Patente[3]) beschriebene Vorrichtung, einer guten Durchmischung des Elektrolyten und ist sowohl für die Einzelplattierung grösserer, wie für die gemeinsame Plattierung kleinerer Gegenstände geeignet (Fig. 22, 23 und 24). Am Boden der Galvanisierzelle ist ein Führungsrohr *B* befestigt, in welchem ein Rundstab *C* mit dem die Kathodenklemmen *T* tragenden Kopfe *D* auf- und abgleiten kann. Oberhalb von *D* ist der Rundstab an dem Excenter *E* befestigt, durch welches er zur Erzielung einer lebhaften Flüssigkeitsströmung in Bewegung versetzt wird. Am Kopfe *D* sind noch befestigt: 1. ein Flachstab *J* mit einem Hakenrahmen *J'* zur Aufnahme grösserer Gegenstände, 2. eine Vorrichtung zur Plattierung vieler kleiner Gegenstände auf einmal. Diese besteht aus einem um die Welle *N* drehbaren, cylinderförmigen Käfige *H*, dessen Kranz mit Hartgummizähnen *h* versehen ist, während die Kreisflächen durch abhebbare Gitter aus nichtleitendem Material abgeschlossen sind. Bei jedem Hube der Excenterstange schlägt ein Zahn an die festgestellte Schneide des Greifers *R* an, wobei der Käfig sich im Sinne des Uhrzeigers um die Breite eines Zahnes dreht. Ein Zurückgleiten in die Anfangsstellung ist durch den Sperrhaken R_1 verhindert. Die ganze Vorrichtung funktioniert also ähnlich wie der sogen. Vorschub an einer Bohrmaschine. Der Käfig gerät in langsame Umdrehung, die kleinen Gegenstände werden dabei durcheinandergemengt, und da nach den Regeln der Wahrscheinlichkeit alle Begrenzungsflächen gleich lange Zeit, bei gleichen Entfernungen von der Anode, plattiert werden, so wird der Metallbelag allseitig ein gleichmässiger werden. Die Stromzuführung zu dem Kathodengut erfolgt, wie aus Fig 23 und 24 ersichtlich ist, durch die Welle *N* und die nach aussen hin isolierten, nur im Inneren des Käfigs auf den einander zugekehrten Seiten blanken Speichen *L*. An der Excenterstange ist noch ein in den Hülsen *C' C'* geführter Querarm starr befestigt, so dass eine seitliche Verschiebung der Kathodenträger nicht vorkommen kann. Die rotierende Bewegung des Käfigs muss übrigens eine langsame sein, weil sonst die kleinen Metallteile, die z. B. zur Vernickelung meist vorpoliert in das Bad kommen, sich gegenseitig bestossen. Aehnliche Apparate stammen her u. a. von Goodrich[1]), Hartley[2]), Heatfield und Rawson[3]), während Langbein auf Grund der Beschädigungen, welchen die Gegenstände in rotierenden Trommeln ausgesetzt sind, diese verwirft und eine schaukelnde Bewegung vorzieht[4]). Nach Nash soll die schaukelnde Be-

Fig. 22.

Fig. 23.

Fig. 24.

1) Engl. Patent Nr. 4415 von 1899.
2) Nr. 15073 von 1900, Jahrbuch **7**, 402.
3) Nr. 660884 s. w. u.

1) Amerikan. Patent Nr. 635380, Jahrbuch **6**, 337.
2) Engl. Patent Nr. 3526 von 1897, diese Zeitschr. **5**, 124.
3) Engl. Patent Nr. 5537 von 1894; 19828 und 25002 von 1895, diese Zeitschr. **2**, 361 und **3**, 458.
4) Diese Zeitschr. **5**, 193; Engl. Patent Nr. 885 von 98.

wegung bewirken, dass die Gegenstände schon im Bade Glanz annehmen [1]). (Das ist aber nur in schwachem Grade der Fall.) Eine andere Methode der Massengalvanisierung, welche im Hindurchführen der auf einem bewegten Bande ohne Ende liegenden Gegenstände durch das Bad beruht, hat Barber beschrieben [2]). Paul bringt die Gegenstände auf eine leitende, horizontale, wellenförmige und perforierte Unterlage, auf welcher sie durch eine Art Rechen in hin- und hergehender Bewegung erhalten werden, während die Anoden oberhalb und unterhalb verstellbar angeordnet sind [3]).

Ein zweiter **Galvanoplattier-Apparat mit Rührvorrichtung** von Boissier, welcher fast identisch ist mit seinem im Jahrbuch der Elektrochemie **7**, 402 beschriebenen, sei nur deshalb

Fig. 25.

erwähnt, weil der Verfasser als wesentlichsten Vorzug der Durchrührung des Elektrolyten anführt, dass die, die Gleichmässigkeit der Niederschläge bei ruhendem Elektrolyt ungünstig beeinflussenden Gasblasen hier an den Elektroden nicht haften bleiben können [4]). *E* (vergl. den Querschnitt Fig. 25) ist die Excenterstange mit dem, die walzenförmige Rührvorrichtung *R* tragenden Querstabe *Q*, *K K* sind die Kathodenträger, *A A* die Anoden.

Einen sehr hübschen, in mancher Hinsicht einem der Boissierschen [5]) ähnlichen Apparat, ebenfalls zur Massenplattierung kleiner Gegenstände, Schrauben, Nadeln, Fahrradbestandteilen u. s. w. bestimmt, beschreiben Fisher & Round unter dem Titel: **Verbesserung an Apparaten zur Elektroplattierung** [1]). Er gestattet eine besonders leichte Beschickung, Entleerung und Kontrolle des Kathodengutes, ohne mehr als sekundenlange Unterbrechung des Betriebes. Die Verfasser nehmen ein oben offenes, etwa

Fig. 26. Fig. 27.

aus Holz gefertigtes, fassartiges Gefäss *F* (Aussenansicht Fig. 26, Querschnitt Fig. 27), welches in geneigter Lage auf eine am Kopfe der rotierenden Welle *W* befestigten Scheibe *S* aufgeschraubt ist und mit dem Elektrolyten gefüllt wird. Die obere Oeffnung des Fasses hat einen

Fig. 28. Fig. 29.

geringeren Durchmesser, als sein Boden. Ein auf der Innenfläche des Bodens befestigter, mit der Welle leitend verbundener Metallring *m* vermittelt den Kontakt zwischen den eingebrachten Metallgegenständen und dem negativen Pole der Stromquelle. Die in den Elektrolyten eben eintauchende, plattenförmige Anode *A* bildet das untere Ende eines an einem Scharniere (siehe Fig. 28) aufgehängten Stabes *St*, kann also durch Drehung um den Aufhängungspunkt jederzeit

1) Engl. Patent Nr. 14708 von 1897, diese Zeitschr. **5**, 142.
2) D. R.-P. Nr. 85935, Jahrbuch **1**, 187 und D.R.-P. Nr. 85906.
3) D. R.-P. Nr. 108028, Jahrbuch **6**, 537.
4) Amerikan. Patent Nr. 660884. Das ist freilich schon lange bekannt. Die Gasblasen sind namentlich beim Arbeiten mit durch Graphit leitend gemachten Gipsmatrizen gefährlich und werden in der Regel mit einem Pinsel weggewischt. Siehe auch Cowper-Coles, Engl. Patent Nr. 21974 von 1898, diese Zeitschr. **7**, 34.
5) Diese Zeitschr. **5**, 334.

1) Engl. Patent Nr. 2684 von 1898.

bequem und rasch aus dem Bade herausgezogen werden. Nach Beendigung der Elektrolyse wird das Fass umgekippt (siehe Fig. 29). Die Lösung fliesst aus, und die plattierten Metallteile werden herausgeschaufelt. — Das Modell für diesen Apparat haben wohl die kleinen Kugelmühlen abgegeben, welche in den Laboratorien der Keramiker gebräuchlich sind. Der Querschnitt durch das Kathodengut sieht ein bischen gefährlich aus, d. h. die Entfernungen zwischen den Einzelteilen der Kathode und der Anode sind ausserordentlich different. Indessen die Trommel dreht sich, die Metallteile fallen fortwährend durcheinander und was eben zu unterst lag, gelangt im nächsten Augenblicke nach oben, so dass die Plattierung überall ziemlich gleichmässig ausfallen wird.

Von Potthoff, welcher früher einen Apparat zum Plattieren von Drähten angegeben hat[1]), stammt ebenfalls eine, höchst umständlich beschriebene Vorrichtung zum Plattieren kleiner Metallgegenstände, betitelt: **Elektroplattierapparat**[2]), der jedoch gegenüber einem schon einige Jahre vorher von Bossard beschriebenen Apparate nur geringe Unterschiede aufweist. Auch er legt, um allseitig gleichmässige Niederschläge zu erhalten, besonderen Wert darauf, dass die Gegenstände ihre Lage gegenüber den Anoden verändern, aber seine Maschine löst die Aufgabe nur in unvollkommener Weise. Ueber zwei von einer Transmission sehr langsam angetriebene Riemenscheiben (Längsschnitt Fig. 30, Querschnitt Fig. 31) läuft ein endloses Band *B B*, an welchem einige Haken *H* befestigt sind. An diesen werden Kathodenkörbe *K* aus Drahtgeflecht aufgehängt und die zu vernickelnden Gegenstände in sie eingeschüttet. Das Drahtgeflecht ist bis auf die Kreuzungsstellen der Maschen und bis auf wenige blankgekratzte Stellen, welche den Kontakt mit dem Kathodengute vermitteln sollen, emailliert, um das Zuwachsen der Maschen mit Metall möglichst lange hintanzuhalten. Eine schleifende Bürste oder dergl. vermittelt während der Wanderung des Korbes durch das Bad von links nach rechts den Kontakt mit dem negativen Pole der Stromquelle. *A A* sind die ober- und unterhalb der Kathode angebrachten Anodenbleche. Potthoff bildet noch einen zweiten Apparat ab, in welchem die Körbe durch mehrere terrassenförmig übereinander angeordnete bewegte Bänder ohne Ende ersetzt sind.

Fig. 30.

Fig. 31.

Im zweiten Jahrgange des Jahrbuches der Elektrochemie[1]) sind Einrichtungen beschrieben worden, welche früher benutzt werden mussten, wenn es sich um die Plattierung von Gegenständen handelte, die so gross waren, dass sie nicht mehr in einem Galvanisierbottich untergebracht werden konnten. Die Oberfläche des Metallkörpers, z. B. eines Schiffes, wurde stückweise mit einer kastenförmigen Wanne bedeckt, und zwar so, dass ein Stück der zu plattierenden Oberfläche den Boden oder eine Seitenwand der Wanne bilden, deren Ränder mit Werg und dergl. gut abgedichtet werden mussten. Die Wanne wurde mit dem Elektrolyten gefüllt, eine passende Anode eingehängt u. s. w. Diese Methode ist unzweifelhaft unbequem und unausführbar, wenn die Begrenzungsflächen, wie z. B. die einer Statue oder eines Maschinenteiles, stark profiliert sind, oder wenn an solchen Objekten ein galvanischer Ueberzug stellenweise ausgebessert werden soll. Es war deshalb seit langem der Wunsch des Galvanoplattierers, eine einfache und handliche Einrichtung zu besitzen, mit der sich die Plattierung grosser Gegenstände ohne die grossen Kosten ermöglichen liesse, welche in vielen Fällen dazu führten, dem mechanischen Belegen mit Nickel- oder Kupferblechen den Vorzug vor der galvanostegischen Methode zu geben. Eine ganz eigenartige Lösung dieser Aufgabe hat schon vor fünf Jahren Snyder gegeben[2]). Sein Verfahren ist in dieser Zeitschrift beschrieben worden[3]). Snyder nahm eine Bürste aus Asbest, Glaswolle und dergl., klemmte sie zusammen mit einem als Anode dienenden Metallstabe zwischen Holzbacken fest, durchtränkte sie

1) Amer. Patent Nr. 603286, diese Zeitschr. **5**, 202.
2) Amer. Patent Nr. 650051.

1) Seite 198.
2) Engl. Patent Nr. 25360 von 1896. Speziell für Verzinkung haben bereits Wagener und Netto im D. R.-P. Nr. 29844 vom 28. 3. 84 den gleichen Vorschlag gemacht. Sie nennen ihre Vorrichtung „Wanderbad". Vergl. auch der gleichen Verfasser D. R.-P. Nr. 34400 vom 26. 6. 85.
3) **4**, 416.

mit dem erforderlichen Elektrolyten und überstrich mit ihr unter fortwährender Bewegung die zu überziehende Stelle der Kathode, wie mit einem Pinsel[1]). Das galvanische Bad ist also gewissermaassen beweglich in einem Diaphragma aufgespeichert. Selbstverständlich muss man, um die in der Praxis erforderlichen Stromdichten einhalten zu können, bei dem hohen Widerstande des in dem Schwamme aufgesaugten Elektrolyten beträchtliche Spannungen aufwenden, die nach Snyders Angaben zwischen 25 und 70 Volt schwanken. Von Zeit zu Zeit musste der Pinsel in frische Lösung eingetaucht werden. Das war ein Uebelstand, welcher im nächsten Jahre von Halloway dadurch beseitigt wurde, dass er frischen Elektrolyten dauernd zu dem Pinsel, bezw. durch ihn hindurchströmen liess[2]). Statt Asbest verwandte er eine Filzplatte. Halloways Apparat ist also nur eine konstruktive Weiterbildung von Snyders Erfindung. Neuerdings hat nun Snyder unter dem Namen Foss in England und Wilson in Oesterreich eine Ausgestaltung seiner ursprünglichen Einrichtung patentiert, welche gegenüber dieser ebenfalls nur in konstruktiver Hinsicht Neues, aber in so hübscher Form bietet, dass sie der Beachtung des Galvanotechnikers besonders empfohlen werden muss[1]).

Fig. 32.

Fig. 33.

Snyder nimmt einen als Anode dienenden Cylinder C (Fig. 32 und 33), welcher aus einem gar nicht, oder nur sehr langsam sich lösenden Metall oder einer Metall-Legierung besteht, rechts und links mit Hartgummischeiben abgeschlossen und an seiner Aussenfläche mit büschelförmig angeordneten Borsten und dazwischenliegenden feinen Löchern versehen ist, durch welche aus dem Inneren des Cylinders den Borsten kontinuierlich frischer Elektrolyt zugeführt wird. Der Cylinder ist in Zapfen Z, die Zapfen sind in Lagern L und diese in einem mit einem Handgriffe versehenen Rahmen R gelagert. Der eine Zapfen ist hohl und mit seinem Lager zu einer Stopfbüchse ausgebildet, so dass durch ihn dem Cylinder von aussen her ununterbrochen neue Lösung zuströmen kann. Durch ein über die Scheibe S gespanntes Transmissionsseil, eine biegsame Welle oder dergl. erhält der Cylinder von irgend einem kleinen Motor her eine rotierende Bewegung. Der positive Pol der Stromquelle ist durch Bürste und Schleifring bei A mit der Anode C verbunden. T ist ein mit Sammelkanal und Abflussröhre versehenes Schutzblech, um die von der Anode abspritzende oder abtropfende Flüssigkeit aufzufangen. Die Bürsten werden während der sehr raschen Rotation des Cylinders gleichmässig über die Kathode geführt. Es empfiehlt sich, im Anfang eine hohe Spannung, 75 bis 100 Volt anzuwenden, „wodurch ein Eindringen des als Ueberzug dienenden Metalles in das zu überziehende und eine innige Verbindung beider bewirkt wird[2]). Ist die Oberfläche einmal mit einem Ueberzuge versehen, so wird die Spannung auf etwa 30 Volt verringert und zugleich in geeigneter Weise die Stromstärke vergrössert, wodurch momentan der Ueberzug auf die gewünschte Stärke gebracht wird.“ Die Stromdichte kann nach Snyders Angaben dauernd hoch bleiben, ohne dass die Gefahr besteht, dass der Niederschlag pulverförmig wird. In besondern (wohl in den meisten) Fällen kann der die Bürsten tragende Cylinder aus Hartgummi bestehen und eine schwer lösliche, eventuell leicht erneuerbare Anode in Gestalt eines perforierten, konzentrischen Cylinders innerhalb des Cylinders angebracht werden. Die Borsten können dann aus Stahldraht gebunden sein, so dass sie zur Reinigung der zu überziehenden Oberfläche dienen. Fig. 34 zeigt eine Ausführungsform der

1) Die Beschreibung a. a. O. ist demgemäss richtig zu stellen. Der Originaltext der Patentschrift kann übrigens leicht zu einem Irrtum Veranlassung geben.
2) Engl. Patent Nr. 17837 von 1897, Jahrbuch 5, 397.

1) Engl. Patent Nr. 18643 von 1900 und österr. Patent Nr. 4957 von 1901.
2) Hier kommt sicherlich die gründliche Reinigung der Kathodenoberfläche durch die Wasserstoffblasen zur Geltung. Vergl. w. u. bei Cowper-Coles.

Bürste als Scheibe, welche sich empfiehlt, wenn es sich um solche Stellen handelt, an denen die zu bearbeitende Fläche einen Winkel einschliesst. Fig. 35 zeigt den Längsschnitt durch einen ohne weiteres verständlichen Apparat, welcher zum Ueberziehen von Drähten, Metallstäben und -bändern bestimmt ist und allem Anscheine nach zur Erzielung einer festhaftenden und glatten Plattierung, welche auf Draht nicht immer leicht herzustellen ist, gute Dienste leisten wird. Der Draht passiert beim Ein- und Austritte aus dem Bade Stopfbüchsen, während als Anode vorteilhaft ein die Bürstenreihe umschliessendes, perforiertes Rohr gewählt wird[1]. Nach Bedarf können an dem Gefässe Kluppen angebracht sein, durch welche man den Draht vor dem Eintritte in den Elektrolyten zum Zwecke der Glättung seiner Oberfläche hindurchzieht, wodurch auch das Abbeizen derselben entbehrlich gemacht wird. Ein ähnlicher Apparat dient zum Ueberziehen von Röhren. Eine andere Methode, bei welcher das Durchziehen des zu überziehenden Gegenstandes durch das Gefäss vermieden wird, besteht darin, dass man den Gegenstand durch eine hohle Bürste

Fig. 34.

Fig. 35.

führt, welche aus dem Metall des Elektrolyten besteht und kontinuierlich von der Lösung durchflossen wird. Sollen Röhren von grösserem Durchmesser mit einem Ueberzuge versehen werden, so werden dieselben vorteilhaft auf entsprechende Isolierunterlagen oder Isolierwalzen in Trögen drehbar so gelagert, dass nur ihr unterster Teil mit der Flüssigkeit in Berührung kommt. Soll die Innenfläche von Röhren oder ähnlichen Körpern überzogen werden, so verwendet man die in Fig. 36 dargestellte Einrichtung, die nach dem Vorangegangenen ohne weiteres verständlich ist. — Auffällig ist die Stelle in der Patentschrift, an welcher angegeben ist, dass die Bürsten aus Stahldrahtborsten gefertigt sein können. Dann wird nämlich nach Fig. 37a und Fig. 37b die Drahtborste in der Stellung a Nebenkathode, wird sich also ganz mit dem abzuscheidenden Metall überziehen; in der Stellung b wird sie metallischer Mittelleiter, wird also oben mit Metall überzogen und unten korrodiert werden. Beides kann das Funktionieren des Apparates ungünstig beeinflussen. Das ist aber wohl der einzige Einwand, welchen man gegen das unzweifelhaft recht gute Verfahren erheben kann, dessen Brauchbarkeit um so mehr einleuchtet, da durch die rotierende Bürste auch eine mechanische Bearbeitung des Niederschlages, also innerhalb gewisser Grenzen dasselbe erreicht wird, was andere Erfinder durch rasche Rotation der Kathode (Cowper-Coles), oder durch Ueberreiben derselben mit Zeugballen oder Achatglättern (Elmore) während der Elektrolyse erzielt haben, nämlich grosse Dichtigkeit, Gleichförmigkeit und glatte Oberfläche des Niederschlages, selbst in dicken Schichten.

Fig. 36.

Fig. 37a. Fig. 37b.

Cowper-Coles, auf dessen Centrifugalprozess zur Herstellung dichter Kupferröhren[1] jetzt auch in Deutschland ein Patent erteilt worden ist[2]; hat diesen durch folgende Einrichtung (siehe den Querschnitt Fig. 38) vervollkommnet[3]: die cylinderförmige, an der vertikalen Welle *W* drehbar zwischen den Anodenblechen aufgehängte Kathode *K* ist direkt mit einer rasch rotierenden Turbine *T* gekuppelt, gegen deren Schaufeln aus dem Rohre *R* der

Fig. 38.

---

1) Als besonders schwierig gilt die Herstellung einer hochglänzenden und festhaftenden dünnen Nickelschicht auf Eisendraht. Referent hat nur einmal ein tadelloses derartiges Fabrikat gesehen, welches der Fabrik der Firma Schnell & Co. in Gutenstein, Nieder-Oesterr., entstammte.

1) Engl. Patent Nr. 21974 von 1898, diese Zeitschr. 7, 33.
2) D. R.-P. Nr. 124908 vom 7. 9. 99.
3) Engl. Patent Nr. 9731 von 1900.

Elektrolyt als kräftiger Strahl geschleudert wird. Der hierzu notwendige Druck wird durch ein Pumpwerk erzielt, welches die am unteren Teile des Bottichs bei *Z* ablaufende Flüssigkeit nach deren Passage durch eine Klärvorrichtung ansaugt. Die Strömung des Elektrolyten zwischen den Elektroden wird durch das zweifache Mittel des Einspritzens bei *R* und des durch die Turbine veranlassten Durcheinanderrührens sehr intensiv, und der früher erforderliche, äussere Antrieb entfällt. — Das Prinzip der rotierenden Kathode und des rasch strömenden Elektrolyten lässt sich an galvanotechnischen Einrichtungen ziemlich weit zurück verfolgen. Unter den deutschen Patenten erscheinen beide vereinigt unseres Wissens zum ersten Male bei Thofern, was wir hier in Erinnerung bringen wollen. Thofern[1]) drückte den von einer Pumpe angesaugten Elektrolyten durch Reinigungsgefässe und liess ihn von dort, aus vielen dicht nebeneinander liegenden Löchern eines Spritzrohres auf die rotierende Kathode herabsinken.

Ein elegantes **Verfahren zur Herstellung ebener Flächen auf gegossenen oder gewalzten Metallplatten auf galvanoplastischem Wege** bildet den Gegenstand eines Patentes von Rieder[2]). Wenn man auf solchen Platten in der gebräuchlichen Weise z. B. Kupfer niederschlägt, so muss man mit geringer Stromdichte arbeiten, um das Körnigwerden des Niederschlages zu vermeiden. Dabei setzt sich das Kupfer auf der ganzen Fläche gleichmässig ab, so dass man auf diesem Wege die von Anfang an vorhandenen Unebenheiten nicht ausgleichen kann. Rieder vermeidet diese Schwierigkeit in folgender Weise: Er nimmt (siehe den Schnitt Fig. 39, Oberansicht Fig. 40) eine ebene, hochglanzpolierte Glasplatte *G*, die an der Seitenwand des Elektrolysierbottichs befestigt ist und legt die zu galvanisierende Metallplatte *M* auf sie. Diese ist mit einem Ansatze *A* versehen, in welchen die rotierende, bei *K* gekröpfte Welle lose eingreift. Die mit einer Beschwerungsrolle *B* an die Glastafel angedrückte Platte wird so von der Welle in excentrischer Bewegung mitgenommen. *a* ist die Anode. Bei Stromdurchgang wird der Niederschlag von *M* an den auf der Glasplatte zur Auflage kommenden Punkten fortwährend geglättet, während er sich an den nicht durch das Glas berührten Punkten ungestört ausbilden kann. Der Effekt ist nach Rieders Meinung der, dass sich das Kupfer an den durch das Schleifen berührten, fortwährend gestörten Punkten langsamer bildet, als an den beim Schleifen nicht berührten, ungestörten Vertiefungen. Das ist wohl eine nicht ganz korrekte Auffassung. Es kann sich doch nur um eine Art Auswalzen oder Breitdrücken der vorspringenden Punkte durch die Druckfläche der Glastafel handeln, denn an

Fig. 39.

diesen Punkten, ob gestört oder nicht, setzt sich, eben weil sie am weitesten vorstehen, unter allen Umständen mehr Kupfer ab als auf den

Fig. 40.

anderen Teilen der Platte. Jedenfalls erhält man vollkommen ebene Platten, welche hauptsächlich typographischen Zwecken dienen sollen.

Fig. 41.

Statt die Platte sich drehend schleifen zu lassen, kann man sie auch durch die Hin- und Herbewegung eines Excenters schleifen (Fig. 41). Der Unterschied zwischen Rieders Verfahren einerseits und dem von Elmore und Klein anderseits ist augenscheinlich. Elmore kom-

1) D. R.-P. Nr. 73563 vom 24. 5. 93, Jahrbuch **1**, 186.
2) D. R.-P. Nr. 117097 vom 15. 12. 99.

primiert alle Teile der Kathodenoberfläche durch einen in einer Schraubenlinie an ihr vorbeibewegten Achatstein [1]). Klein lässt die cylinderförmigen Kathoden auf Platten mit gleichem Längenprofile, sogen. Walkplatten, während der Elektrolyse sich wälzen [1]). (Fortsetzung folgt.)

1) Jahrbuch **1**, 181.

2) Jahrbuch **1**, 186.

PATENTNACHRICHTEN
für die elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Anmeldungen.

(Text und Abbildungen dieser Anmeldungen können im Patentamte eingesehen werden. Bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Datum der Auslage ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig. Auszüge aus diesen Anmeldungen können von den Abonnenten dieser Zeitschrift durch Vermittlung der Verlagsbuchhandlung bezogen werden.)

Ausgelegt am 14. November 1901:

Fabrik elektrischer Apparate, Dr. Lewy und Ruhmer, Berlin, Elektrischer Stromunterbrecher. F. 14086 vom 25. 4. 01. Kl. 21 g.

Am 18. November 1901:

Pradon, Paris, Elektrischer Ofen mit metallischem Ofenmantel. P. 11369 vom 1. 3. 00. Kl. 21 h.

Am 21. November 1901:

Société Poulenc frères und Maurice Meslans, Paris, Apparat zur elektrolytischen Darstellung von Fluor. S. 13821 vom 26. 6. 00. Kl. 12i.

Am 25. November 1901:

Frank, Charlottenburg, Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Hydrosulfiten. F. 12763 vom 1. 7. 99. Kl. 12i.

Tietjens, Leopoldshall, Verfahren zur Verarbeitung von Carnallit. T. 7496 vom 15. 4. 01. Kl. 12i.

Bull, Lambet und Watling, London, Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung von Gold aus Seewasser. B. 26299 vom 31. 1. 00. Kl. 40a.

Cohu, Paris, und Geisenberger, Chêne-Bourg, Verfahren zum Trennen der bei dem Auslaugen von Erzen mit Schwefelsäure erhaltenen Sulfate durch Abkühlen. Zusatz zur Anmeldung C. 9296. C. 9648 vom 16. 2. 01. Kl. 40a.

Siemens & Halske, A.-G., Berlin, Verfahren zum Auslaugen des Nickels aus Silicaten oder gerösteten Schwefelerzen. S. 14285 vom 30. 11. 00. Kl. 40a.

Pearson, London, Verfahren zur Herstellung dünner Metallblätter. P. 12278 vom 13. 2. 01. Kl. 49i.

Am 28. November 1901:

Edison, Llewellyn Park, Essex, Magnetischer Erzscheider mit ringförmigen, einander zugekehrten Magnetpolen. E. 7434 vom 16. 8. 00.

Anciennes Salines domaniales de l'Est, A.-G., Dieuze, Verfahren zur Abscheidung der Kalksalze aus Salzlösungen, namentlich aus Salzsoole. A. 7902 vom 22. 3. 01. Kl. 12l.

Wohl und Ruff, Darstellung von Sulfurylchlorid. W. 17413 vom 15. 3. 01. Kl. 12.

Gjerulff, Kopenhagen, Einrichtung zur Erzeugung mehrerer gleichzeitiger Funkenentladungen mittels eines einzigen Funkeninduktors. G. 16056 vom 6. 9. 01. Kl. 21.

Am 2. Dezember 1901:

Edison, Llewellyn Park, Essex, Magnetischer Erzscheider. E. 7117 vom 16. 8. 00. Kl. 1 b.

Barnes, Lynn, Vakuumapparat zur Elektrolyse von Lösungen, welche während der Elektrolyse gasförmige Zersetzungsprodukte liefern. B. 26243 vom 22. 1. 00. Kl. 12h.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung von festem, in Wasser schwer löslichem Zinkhydrosulfit. F. 13921 vom 12. 3. 01. Kl. 12i.

Voelker, London, Verfahren zur Herstellung von Carbidfäden für elektrische Glühlampen. V. 4120 vom 17. 7. 00. Kl. 21 f.

Siemens & Halske, A.-G., Berlin, Verfahren der trocknen Sulfatisierung von Magnesium, Nickel und Kupfer in Erzen, welche diese Metalle und Eisen in oxydischen, kieselsauren oder kohlensauren Verbindungen enthalten. S. 14667 vom 1. 3. 01. Kl. 40a.

Braucke, Ihmerterbach bei Westig i. W., Verfahren zur Erzeugung blanker Zinküberzüge auf Draht. B. 29034 vom 13. 4. 01. Kl. 48b.

Am 5. Dezember 1901:

Westmann, New York, Verfahren zur kontinuierlichen Gewinnung von Kohlensäure und Kalk aus kohlensaurem Kalk. W. 16395 vom 11. 6. 00. Kl. 12i.

Stassfurter Chemische Fabriken, vorm. Forster & Grüneberg, A.-G., Stassfurt, Verfahren zur Darstellung von wasserfreiem Cyannatrium aus wässrigen Lösungen. St. 6961 vom 18. 5. 01. Kl. 12k.

Salzbergwerk Neu-Stassfurt, Neu-Stassfurt bei Stassfurt, Verfahren zur Darstellung von Kalium-Magnesiumcarbonat. S. 14795 vom 28. 3. 01. Kl. 12l.

Société des inventions Jean Szczepanik & Co., Wien, Elektrolytischer Stromunterbrecher. S. 14952 vom 6. 5. 01. Kl. 21 g.

Hagen, Köln a. Rh., Verfahren zur Herstellung von Eisenchromfarben. H. 25601 vom 13. 3. 01. Kl. 22 f.

Am 9. Dezember 1901:

Elektro-Metallurgie, G. m. b. H., Berlin, Verfahren zur Herstellung von Metallüberzügen durch Kontakt. E. 7600 vom 24. 4. 01. Kl. 48a.

Am 12. Dezember 1901:

Gagedois, Don, Verfahren zum Bleichen von Pflanzenfaserstoffen mit Alkalisuperoxyden. G. 15153 vom 19. 12. 00. Kl. 8i.

Compagnie des forges de Chatillon, Commentry et Neuves Maisons, Paris, Nickelstahl zur Herstellung einseitig cementierter Panzerplatten, welche nur einer einmaligen Härtung unterworfen zu werden brauchen. C. 10002 vom 11. 7. 01. Kl. 18c.

Pescatore, Manchester, Vorrichtung zum Einstreichen der wirksamen Masse in Sammlerelektroden. P. 12438 vom 2. 4. 01. Kl. 21 b.

Zsigmondy, Jena, Verfahren zur Herstellung von deckenden, metallglänzenden Ueberzügen auf Glas, keramischen Gegenständen, Emaille, unedlen Metallen. Z. 3041 vom 2. 7. 00. Kl. 32b.

Am 16. Dezember 1901:

Luhmann, Münster, und Schütz, Wurzen, Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung reiner Kohlensäure

aus Carbonaten in ununterbrochenem Betriebe. K. 21 127 vom 10. 4. 01. Kl. 12i.

Goldschmidt, Essen, Vereinigen von metallischen Körpern von beliebigem Querschnitt. G. 15549 vom 4. 4. 01. Kl. 49.

Am 19. Dezember 1901:

Salzbergwerk Neu-Stassfurt, Neu-Stassfurt bei Stassfurt, Verfahren zum Lösen von Carnallit behufs Gewinnung von Chlorkalium. S. 13864 vom 7. 7. 00. Kl. 12l.

Basser, Wien, Chromwolframstahl. B. 28661 vom 18. 2. 01. Kl. 18b.

Pruszkowski, Schodnica, Verfahren zur Herstellung von leicht schweissbarem und härtbarem Kobaltstahl. P. 12796 vom 29. 7. 01. Kl. 18b.

Girlot, Jumet, Verfahren und Vorrichtung zum Erhitzen von Arbeitsstücken im elektrischen Bade. G. 14937 vom 13. 10. 00. Kl. 21 h.

Société Schneider & Co., Creusot, Elektrischer Ofen, bei welchem das in dem ringförmigen Tiegel befindliche Schmelzgut von dasselbe durchfliessenden Induktionsströmen erhitzt wird. Sch. 17150 vom 9. 4. 01. Kl. 21 h.

Am 23. Dezember 1901:

Payne, New York, Elektromagnetischer Erzscheider. P. 11215 vom 8. 1. 00. Kl. 1b.

Limb, Lyon, Verfahren zur Reduktion der als Psilomelane bekannten Baryummanganite zwecks Erzeugung von Baryumcarbid und metallischem Mangan. L. 14811 vom 23. 10. 00. Kl. 12i.

Boehringer & Söhne, Waldhof bei Mannheim, Verfahren zur Reduktion aromatischer Nitrokörper zu Aminen. B. 29262 vom 14. 5 01. Kl. 12q.

Courtenay, London, Verfahren zur Reduktion von Bleischwammplatten durch elektrolytische Reduktion von Bleisuperoxydplatten. C. 9517 vom 22. 12. 00. Kl. 21 h.

Jackson, Philadelphia, Sammlerelektrode, deren Masseträger aus einer Antimon-Bleiplatte mit aus derselben ausgestanzten und nach den Breitseiten zurückgebogenen Lappen besteht. J. 5976 und J. 5977 vom 28. 11. 00. Kl. 21 b.

The Bastian Meter Comp. Ltd., Kentish, Elektrolytischer Elektrizitätsmesser. B. 30009 vom 11. 9. 01. Kl. 21 e.

Rübel, Berlin, Erhöhung der Zähigkeit, Dichte und Festigkeit des Aluminiums. R. 15148 vom 11. 2. 01. Kl. 40.

Martin, Paris, Herstellung von auf einer oder auf beiden Seiten mit einem Silberüberzuge versehener Aluminiumbleche. M. 18349 vom 30. 6. 00 Kl. 49.

Patenterteilungen.

Erteilt am 18. November 1901:

Palas, Cotta und Gouin, Marseille, Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Kupfersulfat und anderen Metallsulfaten unter gleichzeitiger Gewinnung von kaustischem Alkali. Nr. 127423 vom 14. 7. 00 ab. Kl. 12n.

Schweizer Akkumulatorenwerke Tribelhorn, A.-G., Olten, Verfahren zur Herstellung von doppelpoligen Gefässelektroden von bedeutenden Grössenverhältnissen. Nr. 127482 vom 18. 4. 00 ab. Kl. 21b.

Gebrüder Ruhstrat, Göttingen, Elektrischer Flüssigkeitsunterbrecher. Nr. 127452 vom 21. 7. 00 ab. Kl. 21 g.

Eyles, Rapelye und Applegate, Mount Vernon (Westchester), Verfahren zur Herstellung von Bleicarbonat oder -sulfat. Nr. 127460 vom 21. 12. 97 ab. Kl. 22f.

Talbot, Pencoyd, Flamm-, Schmelz- u. s. w. Ofen. Nr. 127389 vom 23. 11. 00 ab. Kl. 24c.

Demmler, Bethmont und Arbola, Reims, Aluminium-Nickelbronze. Nr. 127414 vom 9. 3. 98 ab. Kl. 40b.

Elektrometallurgie, G. m. b. H., Berlin, Verfahren zur Herstellung von Metallniederschlägen unter Benutzung von Aluminium- oder Magnesiumkontakten. Nr. 127464 vom 15. 2. 99 ab. Kl. 48a.

New Process Coating Co., Boston, Vorrichtung zum Verzinken eiserner Gegenstände in einem auf einem Bleibade ruhenden Zinkbade. Nr. 127415 vom 6. 3. 00 ab. Kl. 48b.

Am 25. November 1901:

Siemens & Halske, A.-G., Berlin, Elektrolyt für Aluminiumkondensatoren oder Gleichrichter. Nr. 127525 vom 27. 4. 01 ab. Kl. 21 g.

Whitlock, Richmond, Verfahren zur völligen Abscheidung des Schwefels aus Schwefelerzen im freien Zustande. Nr. 127565 vom 3. 6. 00 ab. Kl. 40a.

Am 2. Dezember 1901:

Nielsen, Kopenhagen, Verfahren zur Herstellung von Fäden für Glühkörper aus geschmolzenen oder erweichten Oxyden. Nr. 127596 vom 30. 1. 00 ab. Kl. 4f.

Uebel, Stolberg II, Verfahren zur Darstellung von Salpetersäure. Nr. 127647 vom 11. 3. 00 ab. Kl. 12i.

Michalowski, Krakau, Verfahren zur Herstellung der Nickeloxydelektrode bei alkalischen Zinksammlern. Zusatz zu Patent Nr. 112351. Nr. 127662 vom 29. 5. 00 ab. Kl. 21 h.

Erny, Halle, Galvanisches Element, bei welchem die stabförmige Kohlenelektrode am Boden und im Deckel des Elementgefässes festgestellt ist. Nr. 127663 vom 20. 11. 00 ab. Kl. 21 b.

HOCHSCHUL- UND PERSONAL-NACHRICHTEN.

Berlin. Der o. Professor der Charlottenburger Hochschule Slaby wurde zum o. Honorarprofessor für Elektrotechnik, und Eug. Meyer zum a. o. Professor für technische Physik an der Berliner Universität im Nebenamt ernannt. — Dem Privatdozent Dr. W. Meyerhoffer wurde das Prädikat Professor verliehen.

Charlottenburg. Dem Dozenten der Technischen Hochschule, Dr. Haentzschel, ist das Prädikat Professor verliehen worden.

Danzig. Für die Technische Hochschule sind im Staatsetat 1247000 Mk., davon vierte Rate für das Hauptgebäude 900000 Mk., erste Rate für das chemische Institut 150000 Mk.

Göttingen. In den Staatsetat ist ein Postulat für den Neubau des physikalischen Institutes eingestellt.

Greifswald. A. o. Professor Mie-Karlsruhe wurde als o. Professor der mathematischen Physik berufen.

Halle. Dr. Köthner habilitierte sich für Chemie.

Jena. Aus den Mitteln der Karl Zeiss-Stiftung wird eine Professur für chemische Technologie errichtet. Diese Anstalt wird in dem jetzigen physikalischen Institute nach dessen Uebersiedelung in das neue Gebäude am Landgrafen Unterkunft finden. Ferner wird die Karl Zeiss-Stiftung für Zwecke der neu errichteten Professur für angewandte Mathematik, deren Inhaber seit 1. Januar d. J. Ingenieur Adolf Rau aus Nürnberg ist, ein neues Gebäude errichten, für dessen innere Einrichtung Dr. Schott, Leiter der Glashütte Dr. Schott und Genossen, 50000 Mk. zur Verfügung gestellt hat.

Karlsruhe. Professor Heun-Berlin wurde zum o. Professor für theoretische Mechanik an die Technische Hochschule berufen.

Leipzig. Im neuen Staatshaushaltplan 1902/03 sind für den Neubau des physikalischen Instituts der elektrischen Versuchs- und Schwachstromanlage und des Bauareals als zweite Rate 732000 Mk. eingestellt, sowie 310000 Mk. für den Umbau des alten landwirtschaftlichen Instituts für Zwecke des Laboratoriums für angewandte Chemie. — Rassow (chemischer Techniker) wurde zum a. o. Professor ernannt, a. o. Professor O. Knoblauch (Phys.) wurde an die Technische Hochschule zu München berufen.

München (Universität). Zehnder (Phys.) wurde zum a. o. Professor ernannt. — (Technische Hochschule.) A. o. Professor O. Knoblauch wurde als a. o. Professor für technische Physik berufen.

Münster. Geh. Regierungsrat Prof. Dr. Wilhelm Hittorf ist zum Ehren-Doktor-Ingenieur der Technischen Hochschule zu Berlin ernannt worden. Eine gleiche Auszeichnung ist Hittorf auch von der Technischen Hochschule in Hannover zu Teil geworden. Von der Universität Strassburg ist ihm die Würde eines Ehrendoktors verliehen worden.

Strassburg. Der ausserordentliche Professor für Chemie an der Münchener Universität, Dr. J. Thiele, folgt einem Rufe als Ordinarprofessor zum 1. April an Stelle Fittigs.

Wien. O. Professor von Berger (Chem.) starb 57 Jahre alt.

FRAGEKASTEN.

(Die einlaufenden Fragen werden anonym wiedergegeben. Die Antworten, anonym oder gezeichnet, sollen in der Regel nicht vor dem folgenden Hefte erscheinen, um einer allgemeinen Beteiligung dabei Zeit und Gelegenheit zu geben.)

Frage Nr. 7. Wenn man in zwei gleich grosse Röhren verschiedene Mengen eines Stoffes einfüllt, die beide so bemessen sind, dass sich die kritischen Erscheinungen hervorrufen lassen, so ist in jeder der Röhren bei der kritischen Temperatur die Gasphase mit der Flüssigkeitsphase im Gleichgewicht, und zwar ist die Konzentration des Stoffes in beiden Röhren verschieden. Diese Thatsache steht im Widerspruch zu dem ganz allgemeinen Satze, dass ein Stoff als Gas über seiner Flüssigkeitsphase bei einer bestimmten Temperatur nur eine bestimmte Konzentration haben kann. Wie ist dieser Widerspruch zu erklären?

Antwort 2.

Die Antwort, welche Herr Abel selbst im letzten Hefte gegeben hat, veranlasst mich zu einigen weiteren Worten. Herr Abel ist nicht ganz befriedigt von der Ableitung, die ich (**8**, 52) für seine Formel gegeben habe, und ist geneigt, eine prinzipielle Bedeutsamkeit dem von ihm beschrittenen Wege der Ableitung einzuräumen. Hier ist nun wohl im allgemeinen Interesse geboten, auf die klassische Abhandlung von van't Hoff über die elektrischen Bedingungen des chemischen Gleichgewichtes (G. Bredigs Ausgabe in Ostwalds Klassikern, Bd. 110, S. 83, 84, 85) zu erinnern. Es bedarf lediglich der Ueberlegung, dass die Reaktionsisotherme auf den Vorgang an der Einzelelektrode ebensogut wie auf den Vorgang an einer Kette anwendbar ist, um die prinzipielle Seite des Gegenstandes zu erledigen.

Es handelt sich nämlich bei Abel um folgenden isothermen Kreisprozess:

$$M + 4\oplus \rightleftarrows M^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$$

$$\times 2\otimes \quad \searrow\nwarrow \qquad \nearrow\swarrow \quad \times 2\otimes$$

$$M^{\cdot\cdot}$$

Durch van't Hoff wissen wir, dass die Summe der elektrischen Arbeiten bei diesem isothermen Kreislauf Null und das Produkt der drei Gleichgewichtskonstanten, welche den drei Teilen desselben angehören, Eins ist. Gehen wir von M aus im Uhrzeigersinne herum, so sind die elektrischen Arbeiten

$$E\,4\oplus + E'\,2\ominus + E''\,2\ominus = 0,$$

oder durch einfache Umformung

$$2E = E' + E''.$$

Dies ist der Satz, den Luther generaliter, ich für die Verhältnisse, die speziell beim Hydroperoxyd vorliegen, abgeleitet habe und den auch Abel anwendet.

Weiter ergiebt sich als selbstverständliche Folgerung

$$E\,4\ominus + E''\,2\oplus = E'\,2\ominus,$$

oder mit einfacher Umformung

$$E'' - 2E = -E';$$

dies besagt in Worten: Die Abladung des Metalli-Ions zum Metallo-Ion liefert dieselbe Arbeit, wie die Abladung des Metalli-Ions zum Metall und dessen anschliessende Aufladung zum Metallo-Ion. Dieser Zusammenhang ist natürlich immer richtig, wie auch die Konzentrationen von $M^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ und $M^{\cdot\cdot}$ vorgestellt werden. Soviel ich sehen kann, ist dies der Inhalt der von Herrn Abel als wichtig betonten Ueberlegung. Die Einführung der Werte nach Nernst

$$E\,4\oplus = RT \ln \frac{C_{M_i}}{(M^{\cdot\cdot\cdot\cdot})}$$

und

$$E''\,2\oplus = RT \ln \frac{C_{M_0}}{(M^{\cdot\cdot})}.$$

trägt weder zum Verständnis noch zur Beweiskraft bei.

Der Abelsche Ausdruck für die Kraft des Bleisammlers folgt nun aber nach Herrn Abels eigener Darstellung keineswegs aus diesen allgemeinen Ueberlegungen, sondern kann nur gewonnen werden, indem man das Bestehen des Gleichgewichtes

$$2\,Pb^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + Pb$$

voraussetzt. Dadurch wird die allgemeine Ueberlegung aber, wie ich in meiner Notiz (**8**, 52) gezeigt habe, entbehrlich, und es kann vollends davon abgesehen werden, die Lösungstensionen von Plumbo- und Plumbimetall und deren Beziehungen zu Hilfe zu nehmen. Man hat

dann ein System vor sich, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass an der einen Elektrode (Schwammelektrode) Gleichgewicht von Pb_s, $Pb^{\cdot\cdot}$, $Pb_s^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, an der anderen Gleichgewicht von Pb_a, $Pb^{\cdot\cdot}$, $Pb_a^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ besteht, und nun kann man nach van't Hoffschem Prinzip die Arbeit des Ueberganges von 2 (+), also die Arbeit $E\,2F$ darstellen durch $RT \ln \frac{Pb_a^{\cdot\cdot\cdot\cdot}}{Pb_s^{\cdot\cdot\cdot\cdot}}$ oder durch $-RT \ln \frac{Pb_a}{Pb_s}$.

Ich hoffe, dass der wesentliche Inhalt der Frage, welche zu dieser Fragekasten-Unterhaltung Anlass gegeben hat, damit in einer befriedigenden Weise klargestellt ist, und es würde mich freuen, wenn diese dazu beitrüge, die Nützlichkeit eines engen Gedankenanschlusses an die van't Hoffschen Ausführungen ans Licht zu stellen. Haber.

Antwort 6.

Der von dem Herrn Fragesteller angestellten Ueberlegung liegt die offenbar von ihm selbst gemachte Annahme zu Grunde, dass die spezifische Geschwindigkeit eines und desselben Ions in verschiedenen Verdünnungen verschieden ist, während Herrn Steeles Ableitung darauf basiert, dass die spezifische Geschwindigkeit (für den Potentialfall 1) immer dieselbe, nämlich gleich u_0 ist. Dieselbe kann für eine nicht völlig dissociierte Lösung vom Dissociationsgrad x dadurch von u_0 auf den Wert $x \cdot u_0$ reduziert gedacht werden, dass man den Dissociationsgrad als den Bruchteil x der Zeiteinheit definiert, während dessen jede einzelne Molekel des Elektrolyten im Zustande der Dissociation sich befindet, denn offenbar kann jede Molekel für sich genommen nur entweder völlig dissociiert oder völlig undissociiert gedacht werden. So ist sofort ersichtlich, dass in einer solchen Lösung jedes Ion nur während der Zeit x pro Zeiteinheit, d. h. so lange es als Ion existiert, dem elektrischen Zuge mit der Geschwindigkeit u_0 folgen kann, während des Restes $(1-x)$ der Zeiteinheit steht es innerhalb einer undissociierten Molekel still; es wird also jetzt jedes Ion pro Molekel in der Zeiteinheit nur über den Weg $x \cdot u_0$ befördert, d. h. seine spezifische Geschwindigkeit ist $u = x \cdot u_0$. Masson (Ostwalds Zeitschr. **29**, 501, 502 [1899]) vergleicht die beiden Geschwindigkeiten u_0 und u sehr hübsch mit den Geschwindigkeiten eines Eisenbahnzuges zwischen zwei Stationen und seiner Durchschnittsgeschwindigkeit für eine grössere Strecke unter Mitrechnung der Stationsaufenthalte.

Durch diese Ueberlegung dürften sich auch die Bedenken des Herrn Fragestellers gegen die Zahlen auf **7**, 622 erledigen. R. A.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Hauptversammlung 1902.

Es hat sich eine Verlegung der Hauptversammlung notwendig gemacht, so dass dieselbe bereits am 8. bis 10. Mai in Würzburg abgehalten wird. Anmeldungen zu Vorträgen werden schon jetzt angenommen. Anträge zur Tagesordnung der Hauptversammlung sind satzungsgemäss acht Wochen vorher, also spätestens am 13. März, dem Vorstande schriftlich zu übermitteln.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 833. von Kügelgen, F., Hütteningenieur, Privatdozent an der Technischen Hochschule in Aachen, Löher Graben 7.

Nr. 834. Denison, R. B., B. Sc., Breslau, Chemisches Universitäts-Laboratorium.

„ 835. Schönbeck, Dr., Leipzig, Jakobstrasse 4.

„ 836. Gros, Dr. Oscar, Assistent am Phys.-Chem. Institut Leipzig, Dorastrasse 20, p.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 20. Februar einschliesslich) zu erheben.

Nr. 782. Morse, Harry, cand. chem., Leipzig, Linnéstrasse 23; durch Julius Wagner.

„ 783. Sackur, Otto, Dr. phil., Breslau XIII, Charlottenstr. 18; durch Richard Abegg.

„ 784. Braun, Leonhard, Dr. phil., Chemiker, Frankfurt a. M., Myliusstr. 30; durch Hartmann & Braun.

Adressenänderungen.

Nr. 134. Verein chemischer Fabriken. Die Bezeichnung „ständiger Vertreter Dr. Schneider“ ist zu streichen.

„ 700. Lotmar, jetzt: Berlin NW. 23, Flensburger Strasse 13.

„ 726. Sacher, jetzt: „Elektron“; Pfaffstätten bei Wien.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Herausgegeben von der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft,

unter Leitung von

Prof. Dr. R. **ABEGG**-Breslau.

Verlag von **WILHELM KNAPP** in Halle a. S.

Nr. 7. 13. Februar 1902. VIII. Jahrgang.

Die Zeitschrift für Elektrochemie erscheint wöchentlich einmal an jedem Donnerstag im monatlichen Umfang von etwa 6 Bogen. Das Abonnement kostet vierteljährlich Mk. 4,—. Für Mitglieder der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft kostenfrei. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post (Post-Zeitungs-Katalog Nr. 8485), sowie die Verlagsbuchhandlung von Wilhelm Knapp in Halle a. S., Mühlweg 19, entgegen; Inserate werden für die dreigespaltene Petitzeile mit 30 Pfg. berechnet. Bei Wiederholungen tritt Ermässigung ein.

Inhalt des siebenten Heftes.

Namen- und Sach-Register.

(Fortsetzung umseitig.)

Bei der Redaktion eingegangene Abhandlungen:

H. Danneel: Neues von der elektrochemischen Metallindustrie Deutschlands (8. 2.). — F. Foerster: Ueber künstlichen Graphit und über Platiniridium als Anodenmaterialien (11. 2). — P. Denso: Untersuchungen über die Widerstandsfähigkeit von Platiniridium-Anoden bei der Alkali-Elektrolyse (11. 2.).

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 7. 13. Februar 1902. VIII. Jahrgang.

ÜBER DIE ELEKTROLYTISCHE OXYDATION VON *p*-TOLUYLSÄURE.

Von Dr. *H. Labhardt* und *R. Zschoche*.

Unseres Wissens nach war es Elbs[1]), der zuerst Methylgruppen in aromatischen Verbindungen der elektrolytischen Oxydation unterwarf. *p*-Nitrotoluol lieferte in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure *p*-Nitrobenzylalkohol; ausdrücklich erwähnt wird in jener Abhandlung der Nichteintritt einer Bildung von *p*-Nitrobenzoësäure. In einer noch unveröffentlichten Arbeit gelang es indessen einem von uns, zu zeigen, dass *p*-Nitrotoluol in 80 prozentiger Schwefelsäure gelöst und der elektrolytischen Oxydation unterworfen, ausser dem Alkohol auch *p*-Nitrobenzaldehyd liefert und dass ebenso *o*-Nitrotoluol unter den gleichen Bedingungen die entsprechenden Derivate der Orthoreihe giebt. Diese Versuche sind vor einiger Zeit von anderer Seite[2]) auch ausgeführt worden und haben zum Teil die gleichen Resultate ergeben. — Bei allen diesen Oxydationen scheint indessen die mehr oder weniger konzentrierte Schwefelsäure, welche man als Lösungsmittel oder zum Erhöhen der Leitfähigkeit anzuwenden genötigt ist, eine störende Rolle zu spielen. Bei ihrer Gegenwart bilden sich stets Ueberschwefelsäure und Ozon, so dass man nur schwer in der Lage ist, festzustellen, ob eine eingetretene Oxydation wirklich durch den elektrolytisch entwickelten Sauerstoff hervorgerufen wurde oder bloss in der Anwesenheit jener kräftig oxydierenden Substanzen ihre Ursache hat. Ausserdem verändert die Schwefelsäure sehr häufig noch durch Kondensationen und dergl. Reaktionen die wirklich entstandenen Oxydationsprodukte, wodurch die Einsicht in derartige Vorgänge noch mehr erschwert wird.

Diese Ueberlegungen führten uns zu dem Gedanken, aromatische, mit Methylgruppen behaftete Verbindungen in alkalischer Lösung elektrolytisch zu oxydieren. Wir veröffentlichen hier einige mit *p*-Toluylsäure ausgeführte Versuche; Untersuchungen mit andern derartigen Körpern sind im Gange, und wir hoffen in Bälde mehr über diesen Gegenstand bekannt geben zu können.

1) Diese Zeitschrift **2**, 522.

2) Bull. soc. chim. **XXV** (1901), 852.

Die zu unseren Untersuchungen verwendete *p*-Toluylsäure wurde dargestellt aus dem käuflichen *p*-Toluylaldehyd durch Oxydation mit Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1,3 bis 1,36). Die nachträgliche Destillation mit Wasserdampf liefert ein vollkommen reines Produkt.

Vergleichswegen wurden zuerst auch hier einige Oxydationen in konzentrierter schwefelsaurer Lösung vorgenommen. Die anfangs farblose klare Flüssigkeit wird schon nach kurzer Einwirkung des Stromes dunkel und trübt sich. Die Aufarbeitung gab meist nur einen Teil des Ausgangsmaterials zurück; die grösste Menge ist in eine zähe Schmiere verwandelt, aus welcher sich kein einheitlicher Körper isolieren lässt.

Oxydation in alkalischer Lösung. Es zeigte sich auch hier, wie in andern derartigen Fällen, dass nur ein ganz systematisch durchgeführtes Studium der Reaktionsbedingungen zu einem Resultate führen kann. Ausser den Haupt faktoren, Badspannung und Stromdichte, welche besonders einen organisch-elektrochemischen Vorgang beherrschen, erwiesen sich noch von wesentlichem Einfluss: die Konzentration der Lösungen, ihr Alkaligehalt und die Natur der Anode.

Aufarbeitung der Reaktionsprodukte. Die Anzahl der theoretisch denkbaren Verbindungen, welche durch Oxydation der *p*-Toluylsäure entstehen könnten, ist ziemlich beträchtlich. In erster Linie ist wohl die Bildung des entsprechenden Alkohols nicht ausgeschlossen. Das Auftreten des Aldehyds ist deshalb kaum denkbar, weil derselbe sich durch die Einwirkung des Alkalis zu Alkohol und Säure umlagern würde, daneben müsste auch nach Grimaux[1]) Xylylenalkohol nachweisbar sein. Ferner waren zu er-

1) Jahresbericht für Chemie 1870, 535.

warten Terephtalsäure und eventuell durch weitere Oxydation derselben entstandene Spaltungsprodukte, wie aliphatische Mono- und Dicarbonsäuren, Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, abgesehen von der Möglichkeit der Bildung von Stilben-, Diphenylmethan- u. s. w. Derivaten. Es stellte sich aber bald heraus, dass neben unveränderter *p*-Toluylsäure die Reaktionsflüssigkeit stets nur zwei der genannten Verbindungen enthält: Terephtalsäure und Kohlensäure. Wir verzichten daher auf die Mitteilung der zahlreichen Methoden, welche verwendet wurden, um andere Derivate nachzuweisen. Die aus dem Alkali elektrolytisch abgeschiedenen Hydroxylionen erweisen sich demgemäss als ein sehr energisches Oxydationsmittel, bei längerer Einwirkung derselben wird auch die Terephtalsäure, welche sonst sehr beständig ist, ganz verbrannt. Die Gegenwart von Kohlendioxyd lässt sich erkennen an dem Aufschäumen der oxydierten Lösung beim Versetzen mit Säure und an dem Fehlen von Ausgangsmaterial, ohne dass die entsprechende Menge Terephtalsäure oder einer andern Substanz auftritt. Es ist freilich noch zu bemerken, dass der nicht absorbierte Sauerstoff kohlenoxydhaltig ist, aber so wenig, dass eine quantitative Bestimmung desselben vernachlässigbar ist. — Nach diesen Befunden gestaltet sich das Aufarbeiten der Reaktionsflüssigkeit sehr einfach: Ansäuern mit Salz- oder Schwefelsäure und Ausziehen des entstandenen Niederschlages mit heissem Wasser. Die unveränderte Toluylsäure geht in Lösung, die Terephtalsäure bleibt zurück und kann nach dem Trocknen sofort gewogen werden.

Als Stromquelle diente für Arbeiten bis zu einer Spannung von 20 Volt eine kleine Akkumulatorenbatterie; für höhere Spannungen benutzten wir den Strom der hiesigen Centrale. Mit Hilfe des von Classen und Löb anempfohlenen Mittelleitersystems gelang es leicht, Ströme bis zu einer Spannung von 110 Volt abzuzweigen.

Der elektrolytische Trog. Es hatte sich die Notwendigkeit gezeigt, die Stromausbeute durch das Sauerstoffdefizit zu messen. Die Anordnung des Gefässes ist also gegeben durch die Forderung, den Sauerstoff, entstanden aus nicht in Reaktion getretenen Hydroxylionen, den Messapparaten zuzuführen. Ferner erlaubt unsere Einrichtung, die in einer späteren Mitteilung beschrieben werden soll, eine kräftige innere Mischung durch einen mit Quecksilberverschluss versehenen Rührer, das Einfüllen von Flüssigkeiten und ein rasches Austauschen der Elektroden ohne Störung des Betriebes. Die Kathode befand sich in einer mit verdünnter Alkalilauge beschickten Tonzelle, welche gegen den Anodenraum gasdicht verschlossen war, so dass der entwickelte Wasserstoff ganz unabhängig vom Sauerstoff entweichen konnte.

Um die zu den Versuchen verwendeten Strommengen genau bestimmen zu können, wurde mit dem Trog eine Kontrollzelle in den Stromkreis eingeschaltet. Der in ihr durch Zersetzung von Kalilauge entwickelte Sauerstoff konnte ebenfalls unabhängig vom Wasserstoff gemessen werden. Auf diese Weise konnte festgestellt werden, wie viel von dem durch eine bestimmte Strommenge erzeugten Sauerstoff im Arbeitstrog zur Oxydation der Toluylsäure zurückgehalten wurde. Beide Tröge befanden sich in einem grossen mit Wasser gefüllten Gefäss, damit das Gas in beiden Fällen die gleiche Temperatur hatte. Auch für Druckgleichheit war gesorgt.

Die Elektroden. Als Kathode diente durchweg eine Spirale aus Kupferdraht. Als Anodenmaterial hat sich nur blankes Platin bewährt. In einer Versuchsreihe wurden unter sonst genau gleichen Bedingungen die Sauerstoffmengen gemessen, welche bei Anwendung von Anoden aus verschiedenem Material, von *p*-Toluylsäure absorbiert wurden. Die Anoden bestanden aus Blechen von 2 qcm Oberfläche; folgende Metalle kamen zum Vergleich: Platin blank, Platin platiniert, Gold, Silber, Kupfer, Nickel, Eisen und Quecksilber (auch mit einer Oberfläche von 2 qcm). Die Lösung ist folgendermaassen zusammengesetzt:

10 g *p*-Toluylsäure, 12 Mol. KOH, 350 ccm Wasser.

Stromstärke: 2 Amp.; ND_{100} war also = 100; Spannung 14 Volt; Temperatur: 18 bis 19°.

Beim blanken Platinblech wurde am meisten Sauerstoff absorbiert; Platinschwarz ist viel weniger günstig. Beim Quecksilber wird zwar fast aller Sauerstoff absorbiert, aber unter Bildung von HgO, so dass auf die Toluylsäure nichts übertragen wird. Dasselbe gilt auch mehr oder weniger bei Anwendung von Gold- und Silberanoden. Kupfer bleibt zwar blank, die Flüssigkeit

trübt sich aber bald von suspendiertem Kupferoxydhydrat, eine Oxydation der organischen Substanz findet nur in ganz geringem Maasse statt. Eisen und Nickel werden zwar nicht angegriffen, beeinflussen aber die Stromausbeute sehr ungünstig.

Resultate.

1. Einfluss der Konzentration. Die Versuche wurden so ausgeführt, dass die Anodenflüssigkeit während der Elektrolyse durch Zusatz von Wasser — in Mengen von 50 ccm — immer mehr verdünnt wurde; nach jeder Verdünnung wurde bestimmt, wieviel Sauerstoff die Flüssigkeit zurückhielt.

Anodenflüssigkeit: 10 g *p*-Toluylsäure; 8 Mol. *KOH*.

Stromstärke: 2 Amp.; Anode: 50 qcm Platinblech, ND_{100}: 4.

Spannung: 14 Volt; Temperatur: 14°.

In der folgenden Tabelle 1 giebt die obere Zahlenreihe das jeweilige Volum der Anodenflüssigkeit; die unteren Reihen zeigen, wieviel vom gebotenen Sauerstoff absorbiert wurde (Gewichtsprozente).

Tabelle 1.

Vol. der Anodenfl.: ccm		200	250	300	350	400	450	500
Absorbierter Sauerstoff	I	40,9	34,9	32,7	31,1	30,2	29,6	29,1
	II	39,3	34,8	32,7	31,5	29,7	29,5	29,6

Es zeigt sich somit, dass unter diesen Bedingungen eine Verdünnung der Anodenflüssigkeit die Stromausbeute herabsetzt Das gleiche Verhalten zeigen auch Lösungen mit anderen Alkalimengen (2, 4, 6, 10, 12, 14 Mol. *KOH*), aber unter sonst unveränderten Bedingungen. Eine andere Versuchsreihe mit grösserer Stromdichte (Anode: 2 qcm Platinblech, Strömstärke: 2 Amp., $ND_{100} = 100$) ergab dagegen das umgekehrte Resultat, wie aus folgender Zusammenstellung (Tabelle 2) hervorgeht.

Anodenflüssigkeit: 10 g *p*-Toluylsäure, 14 Mol. *KOH*.

Tabelle 2.

Vol. der Anodenfl.: ccm		300	350	400	450	500	550
Absorbierter Sauerstoff	I	43,0	44,9	47,7	55,8	54,9	52,8
	II	46,5	43,3	52,3	55,4	53,9	53,1

2. Einfluss der Alkalimenge. Anodenflüssigkeit: 10 g *p*-Toluylsäure, 2 Mol. *KOH*, ursprünglich gelöst in 300 ccm Wasser. Während des Versuchs wurde *KOH* molekülweise zugegeben. 1 Mol. *KOH* (bezogen auf 10 g Säure) war in 8,2 g Lauge enthalten. Das Volum der Flüssigkeit steigt von 300 auf 366 ccm.

Stromstärke: 2 Amp., Anode: 2 qcm Platinblech, ND_{100}: 100.

Spannung: 14 Volt, Temperatur: 14°.

(Siehe Tabelle 3, S. 96.)

Hieraus ist ohne weiteres ersichtlich, dass eine Verstärkung des Alkaligehaltes einen günstigen Einfluss auf die Sauerstoffabsorption ausübt. Eine ähnliche Versuchsreihe wurde auch bei geringerer Stromdichte ausgeführt; sie ergab ein entsprechendes Resultat.

3. Einfluss der Stromdichte. Die wesentliche Bedeutung dieser Grösse ersieht man aus der Tabelle 4, S. 96. In der oberen Reihe sind die Stromdichten in Amp. pro 100 qcm angegeben, in den unteren die Gewichtsprozente des absorbierten Sauerstoffs. Die Stromdichten $ND_{100} = 4$ bis 50 wurden so erhalten, dass Platinbleche von 50 bis 4 qcm Oberfläche mit 2 Amp. Stromstärke als Anoden dienten. Für die höheren Dichten kam ein Blech von 2 qcm mit steigenden Stromstärken von 0,5 bis 4,5 Amp. zur Verwendung.

Anodenflüssigkeit: 10 g *p*-Toluylsäure, 12 Mol. *KOH*, 350 ccm Wasser.

Spannung: 14 Volt, Temperatur: im Mittel 18°.

Mit steigender Stromdichte findet also auch ein Ansteigen der Oxydationswirkung statt bis zu 25 bis 50 Amp. pro 100 qcm; nimmt alsdann die Dichte noch zu, so fällt die Stromausbeute wieder. Dies bezieht sich auf die gesamte Sauerstoffabsorption, ohne Rücksicht auf das Oxydationsprodukt. Bezieht man jedoch die Stromausbeute nur auf die Menge der gebildeten Terephtalsäure, so zeigt sich, dass, um so mehr von der letzteren entsteht, je geringer die Stromdichte ist; mit zunehmender Stromdichte wird die Menge der vollständig verbrannten Substanz grösser.

4. Einfluss der Spannung des Arbeitsstromes. Wie nicht anders zu erwarten war, spielt auch diese Grösse eine wichtige Rolle bei der Oxydation von *p*-Toluylsäure. Es ist ja genügend bekannt und wurde besonders in neuerer Zeit durch die bemerkenswerten Arbeiten von Dony-Hénault[1]) auch für einen Fall der elektrolytischen Oxydation von organischen Ver-

1) Diese Zeitschrift **6**, 533 und **7**, 57.

Tabelle 3.

Moleküle *KOH*	2	4	6	8	10	11	12	13	14
Absorbierter Sauerstoff Gewichtsprozente I	6,3	11,3	9,1	12,3	17,3	20,2	30,5	35,8	41,5
Absorbierter Sauerstoff Gewichtsprozente II	7,9	11,3	7,4	11,2	16,8	20,4	30,8	36,5	45,3

Tabelle 4.

	4,0	4,4	5,0	5,7	6,6	8	10	13,3	20	25	50	75	100	125	150	175	200	225	250
I	27,1	25,0	23,5	25,4	27,6	29,4	32,1	34,0	40,7	56,6	53,2	42,6	20,3	19,2	19,4	17,2	16,8	15,3	8,4
II	28,4	25,6	25,0	25,0	27,9	27,7	31,8	34,8	38,9	—	55,4	41,3	20,5	20,9	19,1	17,6	16,1	14,5	—

Tabelle 5.

Spannung	6,25	8,4	10,4	12,4	14,4	16,4	18,4	20,7	30	40	50	60	70	80	90	100	115
Absorbierter Sauerstoff Gewichtsprozente I	11,8	12,8	12,2	13,9	13,9	—	15,8	17,5	17,9	18,9	19,7	20,3	21,0	20,4	21,6	23,2	24,2
Absorbierter Sauerstoff Gewichtsprozente II	11,8	14,4	14,8	12,3	13,9	11,5	14,2	15,5	19,2	20,5	19,2	20,6	20,5	22,9	23,1	23,6	23,0

bindungen nachgewiesen, dass die Wirkung eines elektrolytisch abgeschiedenen Ions wesentlich vom Potential abhängt, mit welchem dasselbe die Lösung verlässt. Wir geben hier eine ähnliche Tabelle wie die oben angeführten, um die Wirkung der Anodenspannung zu illustrieren (siehe Tabelle 5).

Anodenflüssigkeit: 10 g *p*-Toluylsäure, 12 Mol. *KOH*, 350 ccm Wasser, Anode: 50 qcm Platinblech. Stromstärke für den linken Teil der Tabelle bis 20,7 Volt: 1 Amp.; für den Teil rechts von 30 Volt an: 3 Amp. Mittlere Temperatur: 18^0.

Wenn auch die Ergebnisse der beiden Reihen nicht besonders gut übereinstimmen, so ist doch aus dieser Zusammenstellung ohne weiteres ersichtlich, dass mit steigendem Anodenpotential die Menge des zur Oxydation verwendeten Sauerstoffs ebenfalls steigt. Was die Ausbeute an Terephtalsäure anbelangt, so liegen hier die Verhältnisse ähnlich wie bei der Stromdichte. Bei den niederen Spannungen entweicht der grösste Teil des Sauerstoffs unverwendet, was aber absorbiert wird, liefert grösstenteils Terephtalsäure. Bei den höheren Spannungen dagegen wird zwar mehr Sauerstoff aufgenommen, die Ausbeute an Terephtalsäure sinkt jedoch bis auf Null, zu Gunsten der Bildung von Kohlensäure.

In einer besonderen Versuchsreihe wurde endlich noch untersucht, ob vielleicht eine höhere Temperatur der Flüssigkeit einen günstigen Einfluss auf den Verlauf der Oxydation ausübt. Es zeigte sich aber, dass die Temperatur nur eine ganz unwesentliche, vernachlässigbare Rolle spielt.

Aus den obigen kurzen Mitteilungen glauben wir vorläufig folgende Schlüsse ziehen zu dürfen:

1. Bei der elektrolytischen Oxydation von *p*-Toluylsäure (und wahrscheinlich bei der Oxydation von organischen Substanzen überhaupt) kommt es nicht nur auf die Stromdichte und das Anodenpotential an, sondern auch auf andere, den Strom nicht direkt beeinflussende Grössen: Konzentration der Lösungen, Anwesenheit von anderen Stoffen in mehr oder weniger grosser Menge (im vorliegenden Falle von *KOH*), Natur des Anodenmaterials; bei anderen Verbindungen wird vielleicht auch noch die Temperatur in Betracht zu ziehen sein.

2. Nach unseren Erfahrungen wird es nicht möglich sein, *p*-Toluylsäure mit quantitativer Stromausbeute in Terephtalsäure überzuführen. Arbeitet man mit hohen Stromdichten und Anodenpotentialen, so wird zwar viel Sauerstoff aufgenommen, aber derselbe wirkt so energisch, dass er die Substanz grösstenteils verbrennt; will man dagegen möglichst viel Terephtalsäure erzeugen, so muss man solche Bedingungen wählen, bei welchen ein grosser Prozentsatz des Sauerstoffs unwirksam entweicht.

Wir verzichten zur Zeit noch darauf, einen Versuch zu machen, die von uns ausgeführten Beobachtungen, welche zum Teil sehr bemerkenswert sind, theoretisch zu erklären. Es kann dies erst dann geschehen, wenn diese Verhältnisse an Hand von galvanometrischen Messungen bis in alle Einzelheiten studiert sind. Wir hoffen in absehbarer Zeit mehr hierüber berichten zu können.

Chemieschule Mülhausen i. Els.

(Eingegangen: 24. Januar.)

REPERTORIUM.

NEUERUNGEN AUF DEM GEBIETE DER ELEKTROLYTISCHEN OBERFLÄCHEN-BEHANDLUNG, GALVANOPLASTIK UND VERWANDTES.

(Fortsetzung von S. 89.)

Für die Vergoldung von aus Kettengliedern zusammengesetzten Schmuckgegenständen hat Round schon früher einen einfachen Apparat angegeben, im wesentlichen eine rotierende, mit perforierter Wandung versehene Trommel, welche mit den Ketten angefüllt wird[1]). Es hat sich aber beim Arbeiten mit dieser Trommel gezeigt, dass die Ketten an den „Interstitien", d. i. an denjenigen Stellen, an welchen die Innenflächen der Kettenglieder sich gegenseitig verdecken, weniger gut, als an den anderen Stellen plattiert werden, wie auch zu erwarten ist. Der Niederschlag wird nun viel gleichmässiger, wenn man der Trommel nicht nur eine drehende, sondern auch eine auf- und abgehende Bewegung erteilt, zu deren Erzielung Round in einem neuen englischen Patente: **Verbessertes Verfahren und Apparat zur Elektroplattierung,** eine ganze Anzahl Vorschläge macht[2]). Bei dieser schüttelnden Bewegung kommen auch die „Interstitien" in genügend lange Berührung mit dem Elektrolyten und werden dem galvanischen Prozesse besser als früher zugänglich. In derselben Patentschrift beschreibt Round auch eine allerdings im Prinzipe nicht neue Methode zum raschen Polieren elektroplattierter, kleiner Gegenstände: Sie werden mit kleinen Hartstahlkugeln gemengt, locker in eine mit dicker Seifenlösung gefüllte Trommel eingebracht und um und um gewälzt, wobei die Metallteile schnell Hochglanzpolitur annehmen. — Gebräuchlich sind Emulsionen von Seifenlösung und Oel. Ausser den Stecknadelknopf grossen Stahlkugeln pflegt man auch Pariser Rot hinzuzugeben.

Die Columbus-Elektrizitätsgesellschaft m. b. H. hat sich zwei Patente erteilen lassen, welche Verbesserungen beim Ueberziehen, namentlich beim Verzinken von Eisenblechen betreffen: **Verfahren und Vorrichtung zur Erzeugung elektrolytischer Niederschläge auf Eisenplatten oder Blechen**[3]). Das in der Regel beim Galvanisieren von Blechen angewandte Verfahren, die in das Bad eingehängten Tafeln durch Greifer und Abstandshalter in überall gleich bleibender Entfernung voneinander festzuhalten, ist deshalb unbequem, weil beide, um die Gleichförmigkeit des Niederschlages an den von ihnen bedeckten Stellen nicht zu beeinflussen, von Zeit zu Zeit verschoben werden müssen. Als besonders unangenehme Beigabe erscheint ferner beim elektrolytischen Verzinken vertikal in das Bad gehängter Bleche der Umstand, dass die Anoden sich ungleichmässig abnutzen, zum Teil abschiefern und in Stücken zu Boden fallen, was zu Materialverlusten und Kurzschlüssen Veranlassung giebt. Die Columbus - Gesellschaft bringt deshalb die Elektroden horizontal, die Anoden zu unterst in das Bad und führt die Kathoden, an Magneten aufgehängt, langsam über sie hinweg. Die Magnete sind an kleinen Fördergestellen befestigt, welche auf über den Zellen angebrachten Schienen laufen. Die Länge der Zellen wird in Verbindung mit der Bewegungsgeschwindigkeit so bemessen, dass ein einmaliger Durchgang durch das Bad für die Galvanisierung einer Seite ausreicht, das Blech wird dann umgekehrt u. s. w. Anfänglich ergaben sich Schwierigkeiten dadurch, dass man die Magnete gleichzeitig als Stromzuführung verwandte. Sie bekleideten sich dabei an der Begrenzung der Polflächen ebenfalls mit Zink, da es schwer zu vermeiden war, dass sie ein wenig in das Bad eintauchten. (Sie waren also wohl öfters mit den Blechen verwachsen.) Das spätere Patent verwendet deshalb die (vermutlich mit Hartgummi oder dergl. umkleideten) Magnete lediglich als Tragapparat und ordnet neben ihnen separate, federnde Kontakte an. Um zu vermeiden, dass sich Luftblasen an den Blechen festsetzen, wird die Bahn, auf welcher die Magnetwagen laufen, im Anfange schräge gestellt, so dass auch die Bleche schräge in das Bad hineingleiten. Ein drittes Patent derselben Firma behandelt eine **Vorrichtung zum Hindurchführen zu galvanisierender Bleche durch ein elektro-**

Fig. 42. Fig. 43.

1) Engl. Patent Nr. 4865 von 1899.
2) Nr. 19793 von 1900.
3) D. R.-P. Nr. 112186 vom 2. 6. 00 und 113870 vom 16. 1. 01.

lytisches Bad mittels eines endlosen Förderbandes. Sie werden von diesem stehend durch das Bad geführt und dabei durch Schleiffedern mit der Stromquelle in Verbindung gehalten[1]). (Siehe den Längsschnitt Fig. 42, Querschnitt Fig. 43.) Das endlose, von einem Vorgelege angetriebene Förderband F bewegt sich am Boden des Bades, auf Rollen r gleitend, fort. Rechts und links angebrachte drehbare Leitrollen L halten währenddem die Bleche in senkrechter Lage. Zwischen diesen gegeneinander versetzten Rollen sind, ebenfalls auf beiden Seiten der Bleche, senkrechte, unbewegliche Ständer mit Kontaktfedern C angebracht, welche die Stromzuführung zu den Blechen vermitteln. Sie sind bis zu der Stelle, an welcher sie das Blech berühren, mit einem isolierenden Ueberzuge versehen. Auf diese Weise unterliegt jeder Teil der Blechoberfläche gleich lange Zeit unverdeckt der Einwirkung des Stromes. Es kann ferner jeder Tafel ein starker Strom unter gleichmässiger Verteilung über die ganze Fläche zugeführt werden, so dass auch bei sehr dünnen Blechen, praktisch genommen, keine Spannungsdifferenzen zwischen den einzelnen Teilen der Tafel auftreten, welche bei der sonst üblichen Stromzuführung von irgend einer Ecke oder Kante her leicht Differenzen in der Dicke des Niederschlages veranlassen. Als Anoden dienen Zinktafeln, welche beiderseits in geringem Abstande von der Wandung des Bades angeordnet sind.

Der Leser wird sich an das schöne Riedersche Verfahren der „Elektrogravüre" zur Herstellung von Prägestempeln u. s. w. erinnern, welches von Langbein in dieser Zeitschrift beschrieben worden ist[2]). Ein mit Salmiaklösung getränktes Gipsnegativ wird auf eine glatte Stahlfläche sanft aufgepresst, entfernt, wieder aufgepresst u. s. f. Die Stahlfläche, welche mit dem positiven Pole einer Stromquelle in Verbindung steht (Kathode beliebig) wird an den, von den hervorstehenden Teilen der Matrize berührten Punkten Anode und an dieser Stelle angeätzt. Die Reinigung der Stahlfläche von dem während des Prozesses ausgeschiedenen Kohlenstoff geschieht durch mechanisch bewegte feine Bürsten. Die zur Ausbeutung dieser Erfindung gebildete Gesellschaft m. b. H. „Elektrogravüre" hat eine **Vorrichtung zum Nachbilden von Reliefs und ähnlichen Formen in Metall auf elektrolytischem Wege** patentieren lassen[3]), welche wesentliche Manipulationen des Riederschen Verfahrens erleichtern soll, und zwar erstens das Tränken des Negatives mit festem Elektrolyten zu dem Zwecke, die durch den Aetzprozess auf der Oberfläche des Gipsnegatives bewirkte Alkalisierung aufzuheben, und zweitens das selbstthätige Nachrücken des Negativs entsprechend dem Fortschritte der Aetzung[1]) (siehe Fig. 44). Das Negativ N liegt auf einem Schwamm im Elektrodengefäss, dieses auf einem Tisch T, welcher durch einen Hebel H_1 gehoben und gesenkt wird. Seitlich des Tisches ist ein Schlitten mit einer Filzwalze W_1 angebracht, welche durch eine zweite Walze W_2 mit Elektrolyt versorgt wird. Der Schlitten wird durch den Hebel H_2, dessen kurzer Arm auf der Kurvenscheibe K gleitet, horizontal hin- und herbewegt, derart, dass das Negativ in seiner tiefsten Stellung mit frischem Elektrolyt getränkt und gleichzeitig die Anode A durch die Bürstenwalze B gereinigt wird; dann folgt wieder eine Aufwärtsbewegung des Negativs u. s. f. Die

Fig. 44.

Aufgabe, das Negativ mit fortschreitender Aetzung ohne Veränderung seines gegen die Anode gerichteten Druckes genügend nachrücken zu lassen, ist sehr hübsch und einfach so gelöst, dass die sich wiederholende und zu begrenzter[2]) Höhe aufsteigende, vertikale Bewegung des Negativtisches durch einen Gewichtshebel G vergrössert wird, welcher den zwischen Rollen R gleitenden Tisch immer so weit in die Höhe nachrückt, als möglich und erforderlich ist. Auf diese Weise bleibt die Berührung zwischen Negativ und Stahlanode stets eine innige.

Wallochs **Verfahren zur Herstellung harter Niederschläge aus magnetisch erregbaren Metallen auf galvanoplastischem Wege** bezieht sich ebenfalls auf die Herstellung von Matrizen[3]). T (siehe den Querschnitt Fig. 45)

---

1) D. R.-P. Nr. 125597 vom 25. 3. 00.
2) 4, 139 und 6, 328.
3) D. R.-P. Nr. 124529 vom 20. 2. 00; Zusatz zum D. R.-P. Nr. 95081 vom 7. 2. 97.

1) Photographische Abbildungen der Maschine im „Elektrochemist and Metallurgist" 1901, 9.
2) Denn der bewegende Hebelarm behält seine Länge unverändert bei.
3) D. R.-P. Nr. 124530 vom 4. 10. 00.

veranschaulicht den ein Eisenbad enthaltenden Trog, *A* die Anode, *K* die Kathode. Unter letzterer werden mehrere Magnete oder Elektromagnete *E*, deren Spulen in den Badstromkreis geschaltet sind, angebracht. Die Eisenteilchen, welche sich auf der aus weichem Material hergestellten und in bekannter Weise leitend gemachten Kathode absetzen, werden durch die gewissermaassen komprimierende Wirkung des Magneten gezwungen, sich ausserordentlich dicht übereinander zu lagern, und die fertige Matrize soll auf diese Weise eine genügend grosse Härte bekommen. Der Niederschlag soll vollkommen homogen sein, die Feinheiten des Musters erscheinen in voller Schärfe, und beim Gebrauche als Prägestempel besteht nicht die Gefahr eines Herausbrechens von Teilen, wie sonst bei faserig strukturiertem Material. — Die interessante Methode bedarf in verschiedenen Punkten einer Nachprüfung. Matrizen müssen in der Regel aus Stahl, nicht aus Eisen gefertigt werden. Man kann zwar auch Eisenmatrizen nachträglich

Fig. 45.

härten, aber nicht ohne Gefahr des Verlustes gewisser Feinheiten der Profile. Nun ist allerdings bekannt, dass sich auf galvanostegischem Wege auch direkt sehr harte Eisenniederschläge erzielen lassen[1]), aber diese sind wegen ihrer Sprödigkeit für Wallochs Zwecke gewiss nicht brauchbar. Wirkt der Elektromagnet dieser Sprödigkeit (Wasserstoffocclusion) entgegen? Welchem Umstande ist aber dann die Härte des Eisens zu verdanken?[2]) Die Erzeugung beliebig dicker und gleichmässiger Eisenniederschläge ist erst neuerdings Merck in einwandsfreier Weise gelungen, und zwar aus heisser Chloridlösung[1]).

Die **galvanischen Metallpapiere**, dünne, glänzende Metallfolien, meist einseitig mit Papier beklebt, haben in den letzten Jahren zu verschiedenen Zwecken Eingang gefunden. Ausser als recht brauchbares Material für Reklamekarten (es lässt sich bequem reliefdrucken und anfärben) hat es sich sonderbarerweise als Dichtungsmaterial für Stopfbüchsen, namentlich bei mit überhitztem Dampf arbeitenden Dampfmaschinen brauchbar erwiesen. Referent hat selbst zwar keine besonders günstigen Erfahrungen mit dieser Stopfbüchsenpackung gemacht, sie aber von mehreren Seiten so rühmen gehört, dass er nicht ansteht, Interessenten zu Versuchen zu ermuntern. Endruweit, welchem wohl in der Hauptsache die Entwicklung dieser Technik zu verdanken ist, hat schon vor längerer Zeit Vorschriften für die Fabrikation dünner Metallfolien gegeben[2]). Seine erste Methode beruhte darauf, dass auf glatten Metallplatten zunächst durch rein chemische Mittel eine ganz dünne Schicht etwa von Schwefelkupfer hervorgebracht und auf dieser nach kurzer Behandlung mit Natronlauge ein dünner galvanischer Ueberzug erzeugt wurde. Dieser lässt sich ohne Schwierigkeit von der Unterlage abziehen. — Die Wirkung einer solchen Sulfidschicht, welche wohl der Elmore-Gesellschaft[3]) zuerst geschützt wurde, ist (zu ähnlichen Zwecken wird auch eine Graphitschicht verwandt[4])) wohl darauf zurückzuführen, dass der Sulfidbelag sich wie ein äusserst dünnes, nicht metallisches Diaphragma verhält. Der Potentialsprung an der Kathode bei der Bildung des galvanischen Niederschlages ist nämlich zur Reduktion der Sulfidschicht nicht ausreichend. Ihre Poren füllen sich zum Teil mit Metall, und dieses bleibt leicht ablösbar, die Sulfidschicht wirkt also etwa wie die Korkschicht zwischen Holz und Rinde eines Baumes. — In einem neuen Patente beschreibt Endruweit einen **Apparat zur Erzeugung von Metallfilms und Metallpapier,** bei welchem er nicht mehr eine Metallplatte, sondern ein dünnes Metallband ohne Ende als kathodische Unterlage benutzt[5]) (siehe Fig. 46). Das Metallband *M* passiert in der Richtung der Pfeile, der Reihe nach, folgende

1) Siehe Haber, Grundriss 297.

2) Prof. Haber macht uns darauf aufmerksam, dass auch der Einfluss des Magnetfeldes auf die Konzentration des Eisensalzes um die Elektroden, bezw. die Aenderungen des Eisenpotentiales im Magnetfelde zu beachten sind. Wiedemann (die Elektrizität Bd. III, 1129 ff.) führt jene grosse Litteratur an, welche uns lehrt, dass magnetisches Eisen im allgemeinen unedler als unmagnetisches in der Kette ist, also sich zum unmagnetischen etwa wie Zink zu Cadmium verhält. Es hängt das nun zwar einigermaassen von der Art der Magnetisierung ab, macht aber doch begreiflich, dass sich die Verhältnisse des Wasserstoffgehaltes bei der Fällung im magnetischen Felde anders gestalten, als im unmagnetischen. Siehe auch Jahrbuch **7**, 238 und 279 ff.; **5**, 102; **3**, 28.

1) D. R.-P. Nr. 126839 vom 2. 12. 00.

2) Jahrbuch **2**, 194, D. R.-P. Nr. 82664 vom 25. 1. 95.

3) D. R.-P. Nr. 64420 vom 7. 7. 91.

4) Vergl. in dem w. u. besprochenen amer. Patente Nr. 670277 von Goodwin: „I am aware, that in the electrotyping process a metallic surface has been brushed with plumbago to render it incapable of holding adherently the metal deposited directly on the surface for wich it was intendet“. Selbstverständlich wirkt Graphit als metallisch-poröse und deshalb leicht zerstörbare Schicht.

5) Amer. Patent Nr. 676357.

Vorrichtungen: eine Rolle *R*, eine Polierwalze *P*, ein Gefäss *G*, in welchem es durch Filzrollen mit einer fünfprozentigen Lösung von dreifach Schwefelkalium benetzt wird, Abstreicher *A*, ein galvanisches Nickelbad *Ni* zur Erzeugung einer ganz dünnen Nickelschicht, die als gut leitende Compoundschicht bei vielen galvanoplastischen Prozessen mit Vorliebe verwandt wird[1]), das eigentliche Kupferbad *Cu* und Reinigungszellen. Der Film wird jetzt mit aus *K* zufliessendem Kleister überzogen, mit einem von P_1 abrollenden Papierbande zusammengeklebt, passiert einen Dampftrockner *D* und lässt sich dann leicht in das „Metallpapier“ und das unverändert bleibende Metallband ohne Ende trennen. Das Metallpapier wird auf P_2 aufgerollt. An dieser Stelle mag auch Schröders **Verfahren zur Vorbereitung von Kathoden zur unmittelbaren Herstellung polierter Metallblätter auf elektrolytischem Wege** erwähnt werden[2]). Sauber geschliffene und polierte Metallplatten werden mit einer „Grundierschicht“ bedeckt, einem emailleähnlichen Ueberzuge, welcher durch Aufschmelzen einer sehr leichtflüssigen, aus Metalloxyden hergestellten Glasur oder ähnlichen Gemischen gebildet ist. Diese Grundierung bildet eine glättende Schicht, durch welche die zu Grunde liegende Politur hindurchleuchtet. Sie soll bewirken, dass der Niederschlag auf der dem Metall zugekehrten Seite ebenso dicht und demnach ebenso glänzend ausfällt, als wenn er sich auf der glänzenden Metallplatte direkt abgesetzt hätte. Er kann beliebig oft wiederholt werden, ohne dass die Emaille von neuem aufgetragen werden muss. Ist er dicht genug, so wird die Platte aus dem Bade genommen, mit Wasser abgespült, getrocknet, mit einem geeigneten Bindemittel überstrichen und mit Geweben, Papier oder dergleichen Stoffen bedeckt, durch Anpressen gut verbunden und lässt sich nun in noch feuchtem Zustande abheben. Namentlich Gold-, Silber- und Nickelfolien sollen sich auf diese Weise bequem herstellen lassen. Die Grundierung leidet angeblich weder in sauren, noch in stark alkalischen, auch nicht in heissen Metallbädern.

Eine Erklärung ist schwer möglich. Haarrisse oder Löcher in der Glasur, an derem Grunde die Metallabscheidung ansetzt, können hier nicht wirksam sein, da der Niederschlag ein glänzendes Aussehen hat, also offenbar ganz glatt ist, was bei vollgewachsenen Glasurfehlern nicht der Fall wäre. Die von Warburg und Tegetmeyer[1]) studierte Glaselektrolyse (der Glasurschicht) kann keine Rolle spielen, denn sie beginnt erst bei sehr hohen Temperaturen und Spannungen und kann wohl zu einer Färbung des Glases, aber keinesfalls zu einer Metallabscheidung an der Oberfläche führen[2]). Nicht ausgeschlossen wäre eine partielle kathodische Reduktion der in der Emaille enthaltenen Metalloxyde an den weniger gut emaillierten Stellen, so dass auch hier wie bei Endruweit ein poröses, mit Leitern erster Klasse vollgestopftes Diaphragma vorläge. In der That ist auch das nach Endruweit erhaltene Metallpapier durchaus glatt und glänzend. Am richtigsten ist es wohl, an die von Streintz[3]) vor kurzem veröffentlichten Beobachtungen über die metallische Leitung der dunklen Metalloxyde zu denken, welche auch in der durchsichtigen Glasur fein verteilt vorhanden sein können und die Stromzuführung bis zur Metallunterlage vermitteln. Damit stimmt auch Schröders Angabe, die Glasurschicht sei in allen Bädern (jedenfalls

Fig. 46.

1) Siehe auch w. u. bei Popp.
2) D. R.-P. Nr. 123658 vom 6. 4. 00.

1) Wied. Ann. 1884, **21**, 622.
2) Roberts-Austen, Jahrb. **2**, 275.
3) Diese Zeitschr. **7**, 921.

nur so lange, als die Platte kathodisch polarisiert ist) unlöslich.

Ein anderes, jedoch nicht neues Mittel zum gleichen Zwecke benutzt Cowper-Coles in seinem Englischen Patente Nr. 16210[1]): **Verbesserungen bei der Herstellung dünner Kupfer- und anderer Metallschichten oder Platten durch Elektrolyse.** Ein als Kathode dienender cylindrischer Messingkern wird zunächst durch Eintauchen in eine schwache alkoholische Wachslösung mit einer ganz dünnen Wachsschicht überzogen oder mit einer Kupferoxyd- oder -sulfidschicht durch Erhitzen in lufthaltigem Wasserdampf, bezw. durch Eintauchen in Schwefelkaliumlösung bekleidet. Sodann wird in einem Kupferbade unter schneller Rotation der Kathode ein dünner Niederschlag erzeugt, dieser wieder mit Wachs überzogen u. s. f. Der so entstandene, aus Metallfolien und porösen Schichten zusammengesetzte Cylinder wird schliesslich durch einen Schnitt parallel zu seiner Axe geöffnet, worauf sich die Metallblätter bequem einzeln abziehen lassen. Die besten Resultate hat Coles bei 1000 Fuss Umfangsgeschwindigkeit per Minute, und zwar ohne mechanische Bearbeitung des Niederschlages während der Elektrolyse erhalten, wobei Ströme von sehr grosser Intensität benutzt werden konnten. — Fast ganz das gleiche Verfahren ist bereits 1891 der Elmore-Gesellschaft patentiert worden[2]). Die Rolle der Oxyd- oder Sulfidschicht ist, wie schon bei Endruweit ausgeführt, verständlich, weniger leicht die der Wachsschicht. Sie lässt sich durch Burgess' Beobachtung[3]) erklären, dass an Kathoden, an welchen Wasserstoffblasen auftreten, jeder nicht metallische Ueberzug sich immer ablöst, wofern nur die Wasserstoffentwicklung reichlich genug ist[4]); ein Teil des Wachses wird also erhalten bleiben und überwachsen werden, ein anderer wird entfernt und durch Kupfer ersetzt.

Einen sehr einfachen und praktischen Vorschlag zur Herstellung überall gleichmässiger oder an gewissen Stellen verstärkter Niederschläge auf unregelmässig geformten Gegenständen machen Kugel und Steinweg in ihrem Patente: **Anodenträger für galvanische Bäder**[5]). Bisher half man sich so, dass man eine Anode goss, welche das Raumnegativ zu der als Positiv gedachten Kathode darstellte — ein recht kostspieliges Verfahren, welches noch mit dem Nachteile verbunden ist, dass die Benutzung solcher Anoden natürlich nur für kurze Zeit stattfinden kann, wenn es sich darum handelt, den Niederschlag an einer bestimmten Platte verstärkt zu erzeugen, da der Vorsprung an der Anode durch den Strom rascher als die benachbarten, von der Kathode weiter entfernten Punkte angegriffen wird. Die Verfasser nehmen einen gitterartig durchbrochenen Hohlkörper aus Glas, Hartgummi und dergl., dessen Oberfläche entsprechend der des zu überziehenden Gegenstandes gestaltet ist. Der so gebildete Hohlraum wird mit Schnitzeln, Granalien u. s. w. des niederzuschlagenden Metalles gefüllt, welches vermöge seiner losen Verteilung seinem Verbrauche entsprechend nachzurücken im stande ist, auf welche Weise stets ein gleichbleibender Abstand zwischen Kathode und dem wirksamen Anodenmaterial gesichert ist. Sei K (siehe Fig. 47) die

Fig. 47.

zu überziehende Kathode, dann bekommt der mit den Anodenwürfeln gefüllte Hohlkörper H die entsprechende negative Gestalt. Die Stromzuführung zur Anode erfolgt durch Blechstreifen B, welche zweckmässig aus dem Anodenmaterial bestehen, da sie, im Innern der Granalien liegend, nicht wesentlich angegriffen werden. Von Zeit zu Zeit wird frische Anodenfüllung von oben her nachgeschüttet. Die Ausführungsform der Anode gestattet, sie der Kathode sehr nahe zu bringen, so dass der Widerstand im Bade, gegenüber den üblichen Verfahren, wesentlich herabgesetzt wird.

II. Verfahren. Rieders **Verfahren zur elektrochemischen Metallfärbung** bezweckt, Metallgegenständen durch eine, auf elektrochemischem Wege hervorgerufene Veränderung ihrer Oberfläche charakteristische Färbungen zu verleihen. Er verwendet zu dem Behufe einen durch Leim, Gelatine u. s. w. gelatinierten Elektrolyten, in welchem der Gegenstand als Anode dient, während die beliebig gewählte Kathode in flüssigem Elektrolyten bleiben kann[1]). Rieder

1) Von 1899.

2) D. R.-P. Nr. 64420 vom 7. 7. 91. Geschäftliche Notizen über die deutsche und österr.-ungar. Elmore-Gesellschaft im London Electrician 1901, Nr. 1198 und Nr. 1219, über die englische Elmore-Gesellschaft Bd. 47, Nr. 1216 und Electro-chimist and Metallurgist 1901, 214.

3) Diese Zeitschr. 5, 334.

4) Vergl. auch Cowper-Coles, diese Zeitschr. 7, 36 und Dessolle, D. R.-P. Nr. 98468 vom 12. 8. 1897; Jahrbuch 6, 333.

5) D. R.-P. 113871 vom 26. 9. 00.

1) D. R.-P. Nr. 113453 vom 3. 10. 99.

erreicht so, dass die Diffusion zwischen dem der Anode benachbarten, bereits zersetzten und dem unzersetzten Elektrolyten stark verlangsamt ist, und dass die an der Anode gebildeten Gase weder entweichen, noch von dem Elektrolyten absorbiert werden können. Diese gehen nun mit der Anodenoberfläche entsprechende Verbindungen ein, welche eventuell durch hinzugegebene Reagentien noch während des Entstehens in andere übergeführt werden können und dem Gegenstande die beabsichtigte Färbung geben.

Beispiele der Zusätze zum gelatinösen Elektrolyten. 1. Natriumcarbonat und -bicarbonat erzeugen auf Kupfer ein dunkles Braun.

2. Spuren von Natriumthiosulfat erzeugen auf Kupfer ein tiefes Schwarz.

3. Natriumacetat auf Kupfer: hellbraun.

4. Natriumphosphat und Chlornatrium auf Kupfer: olivengrün.

5. Ferrocyankalium und Chlorammonium auf Kupfer: lila.

Auf vorher in schwacher Schicht erzeugten galvanischen Ueberzügen, z. B. auf versilbertem Kupfer, entsteht bei dieser Behandlung eine Mischfarbe. Die Stromstärke soll mässig und nicht so gross sein, dass eine sichtbare Gasentwicklung an der Anode stattfindet. — Für die in den Beispielen angeführten Vorgänge können verschiedene Erklärungen gegeben werden. Am plausibelsten ist es, da, wo nicht von vornherein ein Acetat oder Chlorid im Bade vorhanden ist, als wesentlichsten Vorgang eine, wenn auch nur geringfügige Oxydation der organischen Substanz zu Essigsäure u. s. w., und Umsetzung des Kupferacetates mit den zugegebenen Reagentien vorauszusetzen. Ist diese Erklärung richtig, so ist zu erwarten, dass Rieders Methode besonders dauerhafte Färbungen ergeben wird, da die Acetatschicht nicht, wie in den leichtflüssigen Beizbädern, rasch durch Diffusion verdünnt wird, sondern durch die gelatinöse Beschaffenheit des Elektrolyten in konzentrierter Form in den Poren der Anodenoberfläche erhalten bleibt, so dass der dann entstehende färbende Niederschlag sehr dicht ausfällt und fest anhaftet[1]).

Ein anderes **Verfahren zum elektrolytischen Färben von Metallen** hat Sinclair patentiert[2]). Metallgegenstände, insbesondere solche aus Kupfer oder Messing, oder metalldekorierte keramische Waren (wie man sie z. B. durch Erhitzen im Nickelcarbonyldampfe erhalten kann) werden in einer alkalischen Blei- oder Blei- und Kupferlösung anodisch behandelt. Durch Erhitzen der so vorbereiteten Waren bis auf 260° C. können die Färbungen variiert werden[1]).

Mies will mit seinem **Verfahren zur Gewinnung von Metallen oder deren Legierungen auf elektrolytischem Wege**[2]) durch Anwendung von sehr hohem Druck, 100 bis 500 und mehr Atmosphären, erreichen, dass man Metalle von besonderer Zugfestigkeit, Dichte und Stärke erhält, z. B. Hartkupfer, Geschützbronze, Messing-, Silber-, Nickel-, Chromstahl u. s w., also Metallstahle, deren Herstellung bisher auf elektrolytischem Wege nicht möglich war und die noch härter sein sollen, als die auf chemischem Wege gewonnenen. Der nötige Druck wird auf das in einem Autoklaven bekannter Konstruktion befindliche Bad hydraulisch oder durch Erhitzen oder durch Gasentwicklung im Autoklaven selbst hervorgebracht. Für ammoniakalische Bäder haben Walenn und Timmis bereits 1891 denselben Vorschlag gemacht[3]).

Einen recht glücklichen Griff zur Beseitigung der Uebelstände, welche durch Anhaften von Wasserstoffblasen auftreten und zu Unregelmässigkeiten bei der Metallabscheidung Veranlassung geben, hat Darmstädter mit seinem **Verfahren zum Herstellen festhaftender glatter galvanischer Niederschläge** gethan[4]). Er ersetzt die bisher zum gleichen Zwecke gebräuchlichen Mittel, starke Bewegung der Flüssigkeit, rotierende Kathoden u. s. w., welche nicht immer radikal wirken, durch Beimengung feinpulveriger unlöslicher Substanzen zum Bade, z. B. von Sand, Bimstein, Sägemehl, auch Haaren und wasserlöslichen Substanzen, wofern das Bad bereits mit ihnen gesättigt ist, z. B. mit Kochsalz. Wenn diese Pulver mit dem Elektrolyten bewegt werden, so stossen sie an die Gasbläschen an und lösen sie von den Kathoden los, welche dabei gleichzeitig geglättet und blankgescheuert werden. Aehnlich wirkt ein Zusatz von Flüssigkeiten, welche mit dem Elektrolyten eine Emulsion geben, z. B. Petroleum, Toluol u. s. w. Der Zusatz fester Substanzen zu Zinkbädern, z. B. von Schwefelzink und fein verteiltem Zink, ist schon früher empfohlen worden[5]), aber die Wirkung dieser Beigaben ist mit der von Darmstädter beabsichtigten in keiner Weise zu vergleichen, denn mit jenen wird im wesentlichen nur die Konstanterhaltung der geeigneten Konzentration bezweckt. — Dieser Prozess wird möglicherweise nicht bloss für die Verzinkung von grosser Bedeutung sein, sondern wahr-

1) Vergl. hierzu Liesegang, Elektrolyse von Gallerten, Jahrbuch 6, 221.

2) Engl. Patent Nr. 10977 von 1900.

1) Vergl. auch l'Ind. él.-chim. 1901, 76.

2) D. R.-P. Nr. 125799 vom 11. 11. 99.

3) Engl. Patent Nr. 6030 von 1891.

4) D. R.-P. Nr. 125404 vom 2. 8. 99.

5) Lindemann, D. R.-P. Nr. 81640, Jahrbuch 2, 165 und Cowper-Coles, D. R.-P. Nr. 79447, ebenda 199.

scheinlich für die elektrolytische Zinkgewinnung überhaupt, bei welcher das Auftreten von Wasserstoffblasen freilich nur eine, aber eine der unangenehmsten Ursachen der mangelhaften Resultate ist[1]). Bei dem nach Millionen von Kubikmetern zählenden, noch recht zinkreichen Material, welches als Abbrand oder Laugenschlamm auf den Zinkhütten zurückbleibt, muss man jede Neuerung, welche die Aufarbeitung dieser Rückstände in den Bereich der Möglichkeit rückt, mit Freude begrüssen.

Bourdillons **Verfahren zur Erzeugung leicht abhebbarer galvanischer Niederschläge** besteht darin, dass die Kathode sogleich bei ihrem Eintauchen in das Bad einem Strome von hoher Intensität „und ebensolcher Spannung" auf kurze Zeit ausgesetzt wird[2]). Hierdurch belegt sich die Oberfläche der Matrize mit einer ungemein zarten, feinkörnigen Schicht des niederzuschlagenden Metalles. Reduziert man alsdann die Stromdichte entsprechend, so erhält man überaus glatte und der Matrize genau nachgebildete Niederschläge, die sich mühelos und ohne jede Verletzung des erzeugten Gegenstandes oder der Unterlage ablösen lassen. — Zur Erklärung des Vorganges kann die bekannte Erscheinung, dass bei hohen Stromdichten die Niederschläge pulverförmig werden, herangezogen werden[3]), und zwar mit folgender Ergänzung. Im ersten Augenblicke der Stromgebung bedeckt sich die ganze Fläche gleichmässig mit einer überaus dünnen Metallschicht. Wird der Elektrolyt (Kupfersulfat) in Ruhe belassen, so verarmt er in nächster Nähe der Kathode rapide an Kupfersulfat, die Diffusion aus den an Salz reicheren Schichten beginnt, und zwar ist sie, wie bekannt, an verschiedenen Punkten der Kathodenfläche ganz verschieden stark. Nichts hindert vorauszusetzen, dass solche Differenzen an einer überaus grossen Zahl sehr nahe aneinander liegender Punkte stattfinden, die Stromdichten differenzieren sich in derselben Weise, und das Kathodenprodukt wird in dem der Einschaltung folgenden Augenblicke knospen- und warzenförmig. Zwischen den Auswüchsen bleibt das an Metall-Ionen verarmte Lösungsmittel in Form kapillarer, die Diffusion hemmender Rohre erhalten, deren Oeffnung bei Verminderung der Stromdichte zuwächst. Es ist jetzt klar, dass sich dann der Niederschlag leicht wird ablösen lassen.

Steinweg, **Verfahren zur Abtrennung der Matrizen von galvanoplastischen Niederschlägen**[1]). Die bekannten Methoden: die Matrizen aus Wachs, Gummimasse oder aus einem leicht schmelzbaren Metall herzustellen, versagen öfters, z. B. wenn man, wie bei der Erzeugung dicker Abdrücke in Nickel, gezwungen ist, in heissen Bädern zu arbeiten, denn die erstgenannten formbildenden Substanzen erweichen, und die metallischen legieren sich derartig mit Nickel, dass beim späteren Ausschmelzen der Matrize die Oberfläche des galvanischen Abdruckes ein rauhes und unansehnliches Aussehen bekommt[2]). Man greift deshalb bei Nickelabzügen gern zu Eisen- oder Kupfermatrizen. Sie sind aber nur in seltenen Fällen anwendbar und lassen sich von dem Niederschlag nur schwer und durch besonders kostspielige Verfahren ablösen. Steinweg beseitigt diese Schwierigkeiten recht hübsch auf folgende Weise. Er benutzt als Matrize ein dünnes Blech aus weichem Metall, z. B. aus Blei, dessen Rückseite mit Quer- und Längsrippen versehen ist, welche die ganze Matrize gewissermassen in Sektionen einteilen. Ist der galvanische Niederschlag hergestellt, so lässt er sich durch Ablösen der einzelnen Sektionen leicht und bequem von der Matrize trennen, ohne, selbst bei geringer Dicke, bei dieser Manipulation den Deformationen ausgesetzt zu sein, welche bei den gebräuchlichen Verfahren häufig auftreten. Die Rippen können durch Guss, Pressen oder dergl. erzeugt sein, auch durch Walzen, z. B. wenn tafelfömige Matrizen hergestellt werden sollen. Nach dieser Methode ist man auch im stande, Rohre auf galvanischem Wege herzustellen, indem man mehrere parallele Matrizen fortschreitend spiralförmig zur Gestalt eines Cylinders aufwindet, diesen plattiert und nun die Matrizenstreifen im Inneren des Cylinders wieder abwickelt.

Gerhardi & Co. haben diese Methode in ihrem D. R.-P. Nr. 126999[3]) weiter vervollkommnet: **Verfahren zur Herstellung leicht zerstörbarer Form für galvanoplastische Arbeiten.** Es hat sich nämlich herausgestellt, dass sich die Unterlage besonders rasch entfernen lässt, wenn man sie aus leicht brüchigem Metall herstellt, z. B. aus Legierungen von Zinn, Zink oder Blei mit Antimon, Arsen, Wismut, Cadmium, Phosphor, Schwefel, Quecksilber u. s. w., deren Brüchigkeit eventuell durch starke Temperaturerniedrigung (*Sn*- und *Sn-Sb*-Legierungen) oder Temperaturerhöhung (*Sn*-, *Bi*- und *Pb*-Legierungen) gesteigert wird.

---

1) Vergl. Haber, Grundriss, S. 326.
2) D. R.-P. Nr. 122545 vom 15. 12. 99.
3) Vergl. Haber, Grundriss, S. 302.

1) Engl. Patent Nr. 13365 von 1901. Identisch mit D. R.-P. Nr. 123056 vom 13. 12. 00, Gerhardi & Co., Verfahren zur Herstellung leicht abhebbarer metallischer Formen für galvanoplastische Niederschläge.
2) Siehe auch Engelhard über das Nussbaumsche Verfahren, Zeitschr. des österr. Architekten- und Ingenieur-Vereins 1899, 296.
3) Vom 17. 3. 01.

Darlay, **Eine Abänderung des Verfahrens zur Herstellung von Metallüberzügen auf Metallen mittels Kontakt**[1]), „bei welchem ein Aluminium- oder Magnesiumkontakt zur Anwendung gelangt, dadurch gekennzeichnet, dass das Bad, welches das zu fällende Metall enthält, nicht wie bisher, sauer gemacht wird, sondern dass man demselben einen stark ausgeprägten alkalischen Charakter verleiht, wodurch die Möglichkeit eines dauernden und industriellen Betriebes geschaffen wird“ (Patentanspruch). Darlay hat, wie andere, beobachtet, dass beim alten Kontaktverfahren dann, wenn man statt Zink Aluminium anwendet, in sauren Lösungen der Stromdurchgang rasch aufhört, eine Erscheinung, die immer noch nicht recht erklärt ist[2]) und, wie bekannt, das elektrolytische Gleichrichten von Wechselstrom ermöglicht hat. Zur Umgehung dieser Schwierigkeit nimmt Darlay stark alkalische Bäder, wobei das Aluminium unter Bildung von löslichen Aluminaten angegriffen wird. Als Bäder eignen sich 1. eine Lösung des Pyrophosphates oder Phosphates in einem Ueberschusse des Alkalisalzes derselben Säure bei Gegenwart von Chloralkalien oder Salmiak; 2. eine Lösung des Nitrates kombiniert mit dem entsprechenden Cyanid und freiem Alkali, oder eine alkalische Lösung des Doppelcyanides. Beispiele. Typus I. $^1/_2$ kg $NiCl_2$, $^1/_2$ kg NH_4Cl, 4 kg $Na_4P_2O_7$, 0,2 kg $(NH_4)_2 \cdot CO_3 + H_2O$ in 25 Liter Wasser. Typus II. a) 0,25 kg KCN, 0,05 kg $AgNO_3$, 0,1 kg KOH, 25 Liter Wasser; b) 0,1 kg $Zn \cdot Cl_2$, 10 Liter Wasser, KCN bis zur Lösung des anfänglich gebildeten Niederschlages, 0,25 kg Na_2CO_3. Bäder vom Typus II sind für die Vernickelung unbrauchbar. Kobaltniederschläge nach Typus I. Verzinkung und Verzinnung I besser als II. Messingniederschläge: Gemischte Lösungen des Zink- und Kupferdoppelcyanürs mit kleinen Mengen Alkali oder Soda. Bronzierung: Kupfer- und Zinndoppelcyanür mit kleinen Mengen Alkali u. s. w. Versilberung und Vergoldung: Typus I und II gleichwertig. — Es ist gewiss auffällig, dass heute noch ein Kontaktverfahren empfohlen wird. Mit löslichen Anoden aus dem Material des galvanischen Ueberzuges unter Anwendung einer äusseren elektromotorischen Kraft sind diese Bäder doch gewiss eben so gut, oder noch besser brauchbar, zumal die Verschmierung des Elektrolyten mit Aluminat fortfällt. Worin liegt also der Grund dafür, dass ein derartiges Verfahren so sorgfältig ausgearbeitet und sogar durch ein Patent geschützt wurde? Vielleicht darin, dass, theoretisch wenigstens, pro Ampèrestunde an Aluminium nur etwa der vierte Teil des bei dem sauren Kontaktverfahren gebräuchlichen Zinkes benötigt wird, dass ferner die Stromdichte auch ohne äusseres Zuthun immer gering bleibt, weshalb die Niederschläge recht gleichmässig ausfallen werden.

1) Oesterr. Patent Nr. 3355 vom 15. 9. 00 und engl. Patent Nr. 15383 von 1899.

2) Vergl. Norden, diese Zeitschr. **7**, 1095.

Für die **Verkupferung von Gusseisen** hat Dessolle eine neue Vorschrift gegeben[1]). Der gereinigte Gegenstand wird im heissen alkalischen Bade schwach verkupfert, wonach die etwa vorhandenen Vertiefungen mit einer leicht schmelzbaren Legierung angefüllt werden, welche auf der Kupferschicht festhaftet und beim weiteren Verkupfern im sauren Bade eine gute Verbundschicht abgiebt[2]).

Popp, **Verfahren zum Ueberziehen von Zink-, Stahl- und dergl. Blechen mit Kupfer oder Messing auf galvanischem Wege**[3]). Wenn man nach der gebräuchlichen Methode glatte Bleche verkupfert, so geht auf der galvanisch niedergeschlagenen Schicht der Glanz der Unterlage verloren. Polieren lässt sich der Ueberzug erst dann, wenn er ziemlich dick gemacht wird, da er auf dem Grundblech nicht recht fest aufsitzt und deshalb im Zustande geringer Dicke bei den Poliermanipulationen leicht zerreisst. Um die kostspielige Verdickungsprozedur zu umgehen, erzeugt Popp zuerst einen ganz dünnen Kupferüberzug, sodann eine schwache Nickelschicht, und auf letzterer einen zweiten Kupfer- oder Messingüberzug, dessen Bearbeitung auch bei geringer Dicke keine Schwierigkeiten bietet. Es handelt sich also hier nicht eigentlich um die Herstellung einer Verbundsschicht zwischen dem Grundmetalle und dem Ueberzuge[4]), sondern um die einer haltbaren Verbindung zwischen zwei Kupferniederschlägen, von denen der untere das Grundblech bedeckt, während der obere die politurfähige Aussenfläche bilden soll.

Galvanisch hergestellte Bimetallschichten ähnlicher Art dienen auch zu Dekorationszwecken. Ein hierher gehöriges **Verfahren zur Erzeugung gefleckter Metallfärbungen** ist Koloff und Bantje patentiert worden[5]). Die Metallgegenstände werden zuerst versilbert, dann verkupfert, hiernach in eine Schwefelleberlösung getaucht und schliesslich durch mechanisches Reiben mit Bimsstein an einzelnen Stellen von der Kupfersulfidschicht befreit, so dass Flecke des darunter-

1) L'Industrie électro-chimique **1900**, 97.

2) Zur Erwerbung und Ausbeutung der Dessolleschen Patente ist im Mai 1901 die Dessolle Electro-Plating Co. Ltd. gegründet worden.

3) D. R.-P. Nr. 122072 vom 27. 2. 00.

4) s. o. bei Endruweit.

5) D. R.-P. Nr. 120844 vom 27. 5. 00.

liegenden weissen Silbers in die schwarze Fläche eingestreut erscheinen.

Meurant[1]) setzt, um einen ökonomischen Betrieb zu erzielen, den galvanischen Bädern verschiedene organische Substanzen zu, z. B. Arabit, Xylose, Arabin-, Trioxyglutar-, Trioxyadipinsäure, Mannit, Sorbit und andere Zuckerarten, Gummi, Pektinstoffe u. s. w. Beispiele. 1. Zinkbad: 1 kg $ZnCl_2$, 0,25 kg Na_2CO_3, 0,5 kg NH_4Cl, 0,3 kg Gummiarabikum. 2. Zinnbad: 1 kg $SnCl_2$, 0,5 kg KOH, 0,2 kg Weinsäure, 0,15 kg Gummiarabikum. Dextrose als Zugabe von Zinkbädern empfehlen auch Szirmay und Kollerich[2]). Diese Verf. setzten dem Bade ausserdem „Magnaliumsulfat", $MgSO_4$, 7 H_2O + $Al_2(SO_4)_3$, 18 H_2O zu.

Bassendahl[3]) empfiehlt behufs Erzeugung fest haftender und gleichmässiger Ueberzüge den gebräuchlichen **Zinkbädern** kleine Mengen Cadmium und phosphorsaure oder pyrophosphorsaure Salze zuzusetzen. Beispiel: Der Niederschlag aus den Lösungen von 1 kg $ZnSO_4$ und 0,46 k $Na_4P_2O_7$ wird zu einer Lösung von 0,7 kg KCN mit wenig $CdSO_4$ hinzugefügt. Badspannung 4 Volt, Zinkanoden.

Ref. hat vor kurzem Gelegenheit gehabt, die schönen Resultate zu sehen, welche Herr Dr. H. Pawek in Wien mit seinem neuen Zinkbade erzielt hat. Pawek ist es gelungen, das schwierige Problem der galvanischen Verzinkung, namentlich von Eisenblechen und -Röhren, in sehr vollkommener Weise zu lösen. Ref. konnte sich davon überzeugen, dass dieses Verfahren gestattet, Zink in beliebig dicken Schichten mit hoher Stromstärke, bei Zimmertemperatur und ohne mechanisches Rühren gänzlich schwammfrei und, direkt aus dem Bade, nahezu silberglänzend zu erhalten. Nach Veröffentlichung der Patentschriften werden wir auf die interessante und ökonomische Methode, welche auch für die metallurgische Gewinnung und Raffination von Zink bedeutungsvoll zu sein scheint, zurückkommen[4]).

Sterne und Cowper-Coles[5]) benutzen Cadmiumsalze bei ihrem **Verfahren, um das Anlaufen von Silberflächen zu verhüten.** Die Silberartikel werden nach sorgfältiger Reinigung in einem Cyankalium-Cyancadmiumbade (100 Teile Wasser, 10 Teile KCN, 6 Teile $Cd(CN)_2$ zuerst wenige Sekunden als Anoden, dann sofort als Kathoden eingeschaltet. Auf diese Weise wird eine dünne Schicht einer Cadmium-Silberlegierung erzeugt. (Sie entsteht zum Teil durch direkte Legierung des abgeschiedenen Cadmiums mit der Unterlage, zum Teil durch gleichzeitige Abscheidung von Cadmium mit dem vorher bei der anodischen Behandlung in Lösung gegangenen Silber, welches sich als Cyanid noch in unmittelbarer Nähe der Kathode befindet.) Die Legierung ist nur schwach silberhaltig, lässt sich aber leicht polieren. Die Politur behält ihren Glanz dauernd bei.

1) Engl. Patent Nr. 21149 von 1900.

2) Engl. Patent Nr. 19659 von 1900.

3) Franz. Patent Nr. 292062 vom 26. 8. 99.

4) Die galvanische Verzinkung von Sicderöhren für Dampfkessel nach Cowper-Coles ist im Electrochimist and metallurgist 1901, 175 beschrieben.

5) Engl. Patent Nr. 17243 von 1900. Nicht neu. Vergl. Langbein, IV. Auflage, S. 275, und Stockmeyer, Handbuch, S. 67.

Den Galvanotechniker wird auch ein **Verfahren zur Versilberung durch Eintauchen oder Anreiben** von Göttig interessieren[1]). Diese Methode der Reduktionsversilberung ist dann zweckmässig, wenn es sich darum handelt, partiell abgenutzte versilberte Sachen oder einzelne Teile grosser Metallgegenstände zu versilbern. Die im Handel befindlichen Versilberungsflüssigkeiten oder-Pasten mit „selbstthätiger Reduktion" entsprechen nicht allen Anforderungen der Praxis. Es sind das zumeist Lösungen von Chlorsilber in Chloralkalien mit Zusatz von Cyankalium, welche durch Bildung von unlöslichem Silbersubchlorid und Silberoxychlorid allmählich ihre Wirksamkeit verlieren[2]). Göttig setzt den Lösungen nun Chloride zu, welche die Subchloridbildung etwa im Sinne der Gleichung:

$$Ag_4Cl_2 + Fe_2Cl_6 = 4\,AgCl + 2\,FeCl_2$$

verhindern, z. B. Eisen- oder Kupferchlorid. In der That bleibt festes Chlorsilber, mit Eisenchloridlösung übergossen, unverändert, während es sich unter Chloralkalilösung bald schwärzt. Göttig beschleunigt ferner den Versilberungsvorgang dadurch, dass er an Stelle der Alkalisalze Erdalkimetallchloride oder Metalle der *Mg*- oder *Al*-Gruppe benutzt, welche Stoffe teilweise schon in der Engl. Patentschrift Nr. 8064 vom 15. August 1840 vorgeschlagen sind. Bei Zinnchloridlösungen bis zu etwa 60% hat Göttig „merkwürdigerweise" keine lichtschützende Wirkung beobachten können, sehr natürlicherweise, da Zinntetrachlorid in Wasser nur sehr geringe Mengen vierwertiger Zinn-Ionen, dagegen Salzsäure und kolloïdal gelöstes Stannihydroxyd enthält. An dieser Stelle wollen wir auch eine Methode der Vernickelung beliebiger Metalle (?) durch Eintauchen, bezw. Anreiben erwähnen, welche, ohne dass sie neu oder brauchbar wäre, Jasset und Cinqalbre patentiert worden ist[3]). Die Gegenstände werden zu-

1) D. R.-P. Nr. 118922 vom 18. 6. 99, Zeitschr. für angew. Chemie 1900, S. 672.

2) Für die Anwesenheit von Oxychlorid spricht die Thatsache, dass beim Erhitzen von durch Licht geschwärztem Chlorsilber mit Alkalichlorid sich freies Alkali bildet.

3) Engl. Patent Nr. 23803 von 1900.

nächst durch Aufreiben einer sauren Kupfersulfatlösung verkupfert und sodann mit einer Mischung von *Ni*-, *Sn*- und *Fe*-Chlorür und -Sulfatlösung und Zinkstaub überbürstet (wobei letzterer als eine, mit der zu vernickelnden kurzgeschlossene Lösungselektrode wirken soll).

Interesse beansprucht das von Mies patentierte **Verfahren zur Erzeugung metallischer Niederschläge auf Metallen ohne äussere Stromzuführung**[1]), das nach dem Wortlaute der Patentschrift „dadurch gekennzeichnet ist, dass man kochende Bäder verwendet, welche die niederzuschlagenden, bezw. zu gewinnenden Metalle *Pb, Zn, Sn, Ni, Sb, Fe* u. s. w. in Form von Salzen mit einem Salze der elektropositiveren Metalle *Fe, Zn, Mn, Ur, Zr, Al, Be, Mg, Ca, Sb* gelöst enthalten, soweit letztere die Eigenschaft haben, zwischen den eingebrachten und sich einen elektrischen Strom zu erzeugen, so dass der eingetauchte Gegenstand der negative, sie selbst der positive Pol sind". Die in diesen Worten ausgesprochene, nicht recht klare Anschauung wird durch eine private Mitteilung des Erfinders korrigiert, nach welcher, wie auch zu erwarten ist, ein rationelles Ergebnis nur bei Anwendung von Stromzuführung stattfindet. Speziell für die Verbleiung von Eisenblechen berechnet Mies eine sehr wesentliche Ersparnis gegenüber der gebräuchlichen Methode der Heissmetallisierung. Letztere gestattet nicht, dünnere Bleiüberzüge als 0,025 mm herzustellen, während nach Mies das Aufbringen einer für viele Zwecke genügend starken Lage von 0,01 mm keine Schwierigkeiten bietet. Die Kosten pro Quadratmeter Oberfläche stellen sich unter Berücksichtigung dieses Umstandes bei dem chemischen Verfahren auf 21,3 Pfennige, bei dem elektrochemischen auf 10,6 Pfennige, alle Unkosten und Verzinsung des Anlagekapitals mitgerechnet. Die Anlagekosten pro Kubikmeter Bad stellen sich bei letzterem auf etwa 100 Mk., beim geschmolzenen Metallbade auf etwa 4000 Mk.

Aehnliche Vorteile ergeben sich für Zink- und Zinnbäder. Beispiele. 1. Bleibad: 100 Liter kochendes Wasser, 5 kg $NaOH$, 5 kg Na_2CO_3, 5 kg PbO, 2 kg KCN, 0,25 kg $SbCl_2$; 2. Zinkbad: 100 Liter kochendes Wasser, 5 kg $NaOH$, 5 kg Na_2CO_3, 0,5 kg ZnO, 0,5 kg $Al(ONa)_3$; 3. Zinnbad: 100 Liter kochendes Wasser, 5 kg $NaOH$, 5 kg Na_2CO_3, 0,5 kg $SnCl_2$, 0,25 kg $AlCl_3$. Zur Ausbeutung der Erfindung ist die „Elektro- und Photochemische Industrie", G. m. b. H., in Darmstadt gegründet worden.

Derselbe Verfasser hat sein Verfahren zum Niederschlagen von Metallen auf Aluminium[1]) in einem Zusatzpatente[2]) weiter ausgedehnt. Es hat sich nämlich gezeigt, dass das ursprünglich angewandte Natriumphosphat in der zum Abbrennen des Aluminiums benutzten Lösung durch Phosphorsäure und alle phosphorsauren Salze ersetzt werden kann, und ebenso das Magnesiumsulfat durch alle das Aluminium angreifenden Verbindungen, welche in der angesäuerten Lösung des angewandten Phosphates löslich sind, z. B. durch Eisenchlorid.

Zur **Versilberung von Aluminiumblechen auf einer oder auf beiden Seiten** benutzt Martin[3]) folgende Methode: Auf gereinigten Aluminiumbarren wird erst ein ganz dünner Kupferüberzug auf galvanischem Wege erzeugt. Dann werden sie schwach erhitzt, ausgewalzt und mit einem dünnen galvanischen Silberüberzuge versehen. Die Tafeln werden darauf angewärmt, heiss mit vorgewärmten, elektrolytisch hergestellten Silberblechen belegt und noch heiss mit diesen zusammen ausgewalzt. Die so aneinander geschweissten Bleche haften fest aufeinander.

Société internationale des usines et fonderies d'aluminium, **Verfahren zum Verbinden von Aluminium mit Gusseisen, Stahl oder Schmiedeeisen**[4]). Diese Metalle werden zunächst elektrolytisch mit einer Kupferschicht überzogen, worauf das Aluminium auf sie gegossen wird.

Ein viertes Mittel zum **Belegen von Aluminium mit Metallen und Legierungen** schlägt Lake[5]) (Betts) vor. Er bringt die Aluminiumwaren für kurze Zeit ohne Strom in ein geschmolzenes Bad der wasserfreien Salze, z. B. von Kupferchlorid, wartet ab, bis sich eine dünne Kupferschicht gebildet hat, und verkupfert dann unter Strom in demselben Bade oder in den ge-

---

1) D. R.-P. Nr. 113452 vom 13. 9. 99, also eine Art Sudverfahren.

---

1) Nach Mitteilung des Erfinders auch auf Magnalium. Amer. Patent Nr. 647858; vergl. Danneel, diese Zeitschr. **7**, 252. Identisch mit D. R.-P. Nr. 113816 vom 16. 12. 98. In diesem ist angegeben, dass das in phosphorsaurer Lösung vorbehandelte Aluminium durch einfaches Eintauchen in *Sn*-, *Zn*-, *Cu*- oder *Ni*-Bäder sich dauerhaft plattieren lässt. Vergl. auch Ryan, franz. Patent Nr. 292584; identisch mit dem in dieser Zeitschr. **7**, 569 besprochenen D. R.-P. Nr. 116319. Ferner: Setlik, Ueber galvanische Niederschläge auf Aluminium, Chem.-Ztg. 1901, 46, und Gianoli, Verkupferung, Versilberung und Vernickelung des Aluminiums, Repertorium der Chem.-Ztg. 1901, 163.

2) D. R.-P. Nr. 123443 vom 21. 7. 99.

3) Engl. Patent Nr. 11602 von 1900. Vergl. Stockmeyer, Handbuch, S. 124: Wachwitz, D. R.-Patent Nr. 91535.

4) D. R.-P. Nr. 118904 vom 23. 6. 00.

5) Engl. Patent Nr. 20142 von 1900. Identisch mit Betts, D. R.-P. Nr. 125674 vom 13. 11. 00: Verfahren zur Herstellung von Metallüberzügen auf Aluminium oder dessen Legierungen.

bräuchlichen Bädern unter Benutzung löslicher Anoden weiter. Es wäre wichtig, zu prüfen, ob sich auf diese Weise eine wirklich fest haftende Kupferschicht auf Aluminium erzeugen lässt.

In der deutschen Patentschrift führt Betts das Fehlschlagen der bisherigen Versuche zum Plattieren von Aluminium darauf zurück, dass sich auf der Oberfläche immer wasserfreie Thonerde bildet, welche sich in keinem der bekannten Bäder löst und als Zwischenlage die metallische Vereinigung verhindert. Der Erfolg seines Verfahrens beruhe „auf der lösenden Wirkung, insbesondere der Salze der mehr basischen Metalle, wie Kupfer, auf die Oxyde der geschmolzenen Metallsalze".

III. Verschiedenes. Krack, **Verfahren zur Herstellung leitender Ueberzüge auf Nichtleitern für galvanoplastische Zwecke**[1]). Er nimmt eine Mischung von 1,5 Teilen Butter, 1 Teil Terpentin, 0,5 Teile Mineralöl und Bronzepulver, streicht sie auf die zu dekorierenden Gegenstände, wie Leder, Celluloïd, tierische und pflanzliche Gewebe, trocknet, bürstet mit Bronzepulver glänzend und übergiesst schliesslich mit Spiritus.

Die galvanische Dekoration nichtleitender Flächen, namentlich keramischen Materials, gewinnt in Anbetracht der grossen Verbreitung metallmontierter, kunstgewerblicher Gegenstände immer mehr an Bedeutung. Wir haben vor kurzem ein hierher gehöriges hübsches Verfahren von Eppler beschrieben und referieren im folgenden noch über einen neuen Vorschlag. Cook und Parr: **Verbesserungen an den Verfahren zur Herstellung von galvanischen Niederschlägen auf keramischen Artikeln**[2]). Die Verfasser beschreiben umständlich eine Methode, welche sich in nichts von der alten des Leitendmachens glasierter Flächen durch die sogen. Glanzmetalle unterscheidet (wismut-, blei- und antimon- oder palladiumhaltige Lösungen von Schwefelgold und „Schwefelbalsam" in Spiköl). Diese lassen sich festhaftend aufbrennen, leiten den Strom gut (man erinnere sich der „Prometheus"-Heizkörper) und geben für die aufzubringenden Metalle eine vorzügliche Unterlage. Die Verfasser malen zur Erzielung erhabener Muster nacheinander auf: 1. eine Paste aus Leim und Rapsöl, Schwefel, Mennige oder Arsenik, welche in der Wärme getrocknet wird; 2. eine solche aus calciniertem Borax, Flintglas, Zinn oder Kupferoxyd; 3. eine Mischung, bestehend aus Goldpurpur, einem Flussmittel, Quecksilber- und Silbernitrat und Mennige. Das Ganze wird eingebrannt, und das in der so entstandenen Emaille fein verteilte Gold bildet, wie erwähnt, den kathodischen Träger. Der Kupfergehalt soll wesentlich sein für Niederschläge von Eisen, Nickel und Zinn. Für Zinkniederschläge muss die Emaille eisenhaltig gemacht werden.

1) D. R.-P. Nr. 122664 vom 26. 4. 00.
2) Engl. Patent Nr. 15363 von 1900.

Verzierungen auf über ihre ganze Fläche galvanisch versilberten Kupferunterlagen können so erzeugt werden, dass man die Zeichnung mit einem Deckmittel aufpatroniert und dann die unbedeckten Teile bis zum Verschwinden der Silberschicht wegätzt. Unter den Fehlern, welche bei dieser Operation auftreten, ist der störendste der, dass die Umrisse der Zeichnung an Schärfe und Feinheit verlieren, weil eine Beeinflussung des Deckmittels durch die Aetzflüssigkeit nicht ganz zu verhindern ist. Goodwins sehr gründlich durchgearbeitetes **Verfahren zur Metallverzierung**[1]) bezweckt die Umgehung dieser Schwierigkeiten. Er benutzt als Ornamentmetall Gold, Platin und Silber, mit denen also zunächst der Metallgegenstand überzogen wird. Auf die Edelmetallfläche überträgt er mit Hilfe eines der bekannten photographischen Prozesse die gewünschte Zeichnung, z. B. als Gelatineschicht, welche in den Schatten mit einem fettigen Farbstoff durchsetzt ist. Würde man nun, wie bisher gebräuchlich, mit Säuregemischen ätzen, so leidet, wie erwähnt, nicht nur die Umrandung der Reservage, sondern es bildet sich in vielen Fällen zwischen dem Ziermetall, welches edler als das Grundmetall ist, und diesem ein kurzgeschlossenes Elektrodenpaar, so dass der Angriff des Lösungsmittels entweder gar nicht oder nur sehr langsam erfolgt (nur bei Silber als Ziermetall kann man sich bequem mit Eisenchlorid helfen). Goodwin nimmt deshalb eine Jod-Jodkaliumlösung, in welche er den Gegenstand jetzt so lange als Anode einhängt, bis die wegzuätzende Metallschicht, welche als Jodsilber-Jodkalium u. s. w. in Lösung geht, verschwunden ist. Selbstverständlich werden dabei die Ränder der Reservage nicht in Mitleidenschaft gezogen. Ohne Strom geht der Prozess zwar auch, aber zu langsam von statten. — Goodwin giebt ausserdem ein Mittel an, um einen Uebelstand zu beseitigen, welcher bei der galvanischen Verzierung von Metallgegenständen dadurch entsteht, dass die Reservage nicht gut genug deckt. Er erzeugt unter ihr eine Jodidschicht, welche im Verein mit der Deckschicht die kathodische Funktion der Unterlage verhindert. —y.

1) Amer. Patent Nr. 670277; vergl. auch desselben Verf. Amer. Patente Nr. 444951, 459136, 459137.

LABORATORIUMS-APPARATE.

H. N. Morse und W. Horn, **Die Zubereitung osmotischer Membranen durch Elektrolyse** (Am. Chem. Journ. **26**, 80—86, 1901) war bisher eine Schwierigkeit, deren unvollkommene Ueberwindung die direkte Messung osmotischer Drucke vereitelt hat. Die Verff. finden die Hauptursache der Unhaltbarkeit von solchen Niederschlagsmembranen (Ferrocyankupfer) darin, dass die porösen Wände, innerhalb deren die Membran gebildet wird, nicht vorher von Luft befreit werden. Sie erreichen diese Luftverdrängung in sehr einleuchtender Weise dadurch, dass sie zunächst etwa 300 ccm einer Kaliumsulfatlösung mittels elektrolytischer Kataphorese (siehe S. 25 dieses Jahrgangs) durch die Wände einer Zelle aus porösem Material hindurchtrieben. Nach dem Auswaschen, was nach Masson (Zeitschr. physik. Chemie **29**, 513) auch unterbleiben könnte, wurde die nasse Zelle, aussen umgeben von einer *Cu*-Blechanode, innen versehen mit einer *Pt*-Kathode (Spannung 110 Volt) in ein Becherglas gestellt und möglichst gleichzeitig aussen und innen je $^1/_{10}$ oder $^1/_5$ n.-Lösungen von $CuSO_4$ und K_4FeCy_6 eingefüllt, deren $Cu^{\cdot\cdot}$, resp. $FeCy_6''''$ durch den Strom einander in die Zellwand entgegengeführt werden, um in der Mitte die Niederschlagsmembran zu bilden. Die Zellwände bleiben so völlig rein und frei von braunem Niederschlag. Der Widerstand steigt durch die Membranbildung bisweilen bis auf 12000 Ω. Erneuerung der Ferrocyanlösung ist wichtig, da das in ihr bei der Elektrolyse entstehende Alkali die Membran angreift. Die Membranen zeigten sich besser dicht in Material mit nicht zu poröser Struktur. Mit 1 n. Zuckerlösung gefüllte und mit 5,5 m Steigrohr versehene solche Zellen liessen, in Wasser gestellt, das Steigrohr in 5 bis 15 Stunden überfliessen; bei Benutzung geschlossener Manometer wurde oft der Boden der Zellen herausgedrückt. Eine noch unvollkommen bewältigte Schwierigkeit bereitet der druckdichte Verschluss der osmotischen Zellen, doch sind die Verff. gemäss schriftlichen Nachträgen bereits bis zu 17 Atm. Druck bei 1 n. Zuckerlösung in 14 Stunden gelangt, bevor die Zelle zersprang. Man darf diese Resultate als einen wesentlichen Fortschritt in der physikalisch-chemischen Methodik freudig begrüssen.

R. A.

Der **Magnesiatiegel-Widerstandsofen für den Laboratoriumsgebrauch** von H. M. Howe (Engin. and Mining Journ. **72**, 636 [1901]) besteht aus einem von Platindraht spiralig umwundenen Magnesiatiegel, der in einem vom Magnesiadeckel verschlossenen Magnesiablock steht. Von oben durch den Deckel reicht ein Thermoelement hinein. Verf. glaubt, dass die früheren Misserfolge mit solchen Oefen hauptsächlich auf die Verwendung von siliciumhaltigem Material zurückzuführen seien, da die Kieselsäure elektrolysiert werde, und das Silicium sich mit dem Platin legiert.

H. D.

LITTERATURÜBERSICHT.

(B. f.) = Besprechung folgt.

Wissenschaftliche Elektrochemie.

Amer. chem. Journ. **26**, 473—493 (1901). W. T. Mather. Neuer Apparat zur Bestimmung der Ionengeschwindigkeiten mit einigen Resultaten für Silberionen. (B. f.)

Amer. chem. Journ. **27**, 16—22 (1902). H. C. Jones. Molargewicht einiger Salze in Aceton. (B. f.)

Amer. chem. Journ. **27**, 22—31 (1902). H. C. Jones, J. Barnes und E. P. Hyde. Gefrierpunktserniedrigungen von Wasserstoffsuperoxydlösungen. (B. f.)

Amer. chem. Journ. **27**, 63—68 (1902). P. Coughlin. Darstellung von Bromoform durch Elektrolyse. (B. f.)

Electricien **23**, 54, 55 (1902). Giron. Eine neue Platinelektrode. Beschreibung der unseren Lesern bekannten Elektrode von Heraeus.

Zeitschr. f. anorg. Chemie **15**, 53—59 (1902). E. Bauer. Allgemeiner Bericht über Sauerstoffaktitivierung. Verf. stellt die bis jetzt geäusserten Ansichten und veröffentlichten Arbeiten über dies Thema zusammen und bespricht sie an der Hand von Beispielen. H. D.

Zeitschr. f. phys. Chem. **39**, 385—432 (1902). A. Smits. Ueber den Verlauf des Faktors *i* bei mässig verdünnten wässerigen Lösungen als Funktion der Konzentration. (B. f.)

Zeitschr. f. phys.-chem. Unterr. **14**, 222—224. A. Schweizer. Ein neuer Verlesungsversuch zur Demonstration des osmotischen Druckes. (B. f.)

Pharm. Post **34**, 769—770. F. Faktor. Das Natriumthiosulfat vom physikalisch-chemischen Standpunkt. (B. f.)

Phil. Mag. (6), **3**, 42—52 (1902). R. F. D'Arcy. Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd durch Licht, und die entladende Wirkung dieser Zersetzung. Die Ionen der Luft, welche die Entladung negativ geladener Körper verursachen, sollen nach dem Verf. herrühren von der Zersetzung elek-

trisch neutralen Wasserstoffsuperoxydes in positiv geladenes Wasser und negativ geladenen Sauerstoff. Die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes (welches übrigens nach Wilson durch die Einwirkung von ultraviolettem Licht auf feuchten Sauerstoff entsteht) wird durch Belichtung beschleunigt, und während dieser Zersetzung wirkt eine Oberfläche von Wasserstoffsuperoxyd stärker negative Ladung zerstreuend, als eine Wasseroberfläche. Auf die Zerstreuung positiver Ladungen hat der Vorgang keinen Einfluss.

La Energia Electrica **5**, 25, 26 (1902). J. Eschegaray. Sobre la affinidad quimica. Fortsetzung einer Arbeit über chemische Affinität, von der schon länger als ein Jahr in jeder Nummer ein Teil erscheint, deren Ende auch noch nicht abzusehen ist. H. D.

Angewandte Elektrochemie.

Engin. and Min. Journ. **73**, 66 (1902). Goldproduktion in den Vereinigten Staaten. Die Goldproduktion betrug 1901 nach der Schätzung des Direktors der United States Mint 3880578 Unzen, mit einem Wert von 80218800 Dollar, die Silberproduktion 59653788 Unzen, Wert 35792200 Dollar. Die Goldproduktion in Canada brachte 25000000 Dollar, d. i. eine Abnahme gegen 1900 von etwa 10%.

Electr. Review. **40**, 39—41 (1902). J. B. C. Kershaw. Electrochemical and Electrometallurgical Industry. Verf. behandelt hier die elektrochemische Industrie von Oesterreich, Italien, Russland, Spanien und der Schweiz.

Engin. and Min. Journ. **73**, 13—16 (1902). J. S. C. Wells. Review of Progress in the Cyanide Process during the year 1901. (B. f.)

Engin. and Min. Journ. **73**, 1—57 (1902). Den Fortschritten der Metallurgie 1901 wird, wie alljährlich, auch diesmal von dem Engin. and Min. Journ. das erste Heft gewidmet.

Electricien **23**, 41—42 (1902). Die Elektrothermische Industrie. Sehr kurz gehaltene allgemeine Bemerkungen über die Produktion im elektrischen Ofen. Nichts Neues.

Electric. World and Ing. **39**, 136. Darling. Manufacture of metallic Sodium. Referat einer Arbeit aus Journ. Frankl. Inst. Januar 1902. (B. f.)

Revue génér. de Chim. pure et appl. **5**, 34—44 (1902). Étude sur le pouvoir réducteur du Carbure de Calcium par F. von Kügelgen avec additions et notes par E. Campagne. Letztere beziehen sich auf Betrachtungen der Wärmetönungen. Campagne berechnet aus den Wärmetönungen die Reduzierbarkeit der Metalloxyde. Bei der absoluten Temperatur $T = 0$ ist bekanntlich die für den Verlauf der Reaktion allein maassgebende Aenderung der freien Energie A der Wärmetönung q, d. i. der Aenderung der Gesamtenergie exakt gleichzusetzen. Bei normalen Temperaturen um $T = 283$ (10° C.) herum ist der Fehler, den man bei der Gleichsetzung von A und q macht, oft nicht gross, wenn der Temperaturkoëffizient von A nicht allzu gross ist, gemäss der Gleichung

$$A = q \pm T\frac{dA}{dT}.$$

Je höher die Temperatur, desto grösser wird der Fehler, und bei den Temperaturen, bei welchen Kügelgen seine Reaktionen angestellt hat, dürfte er in den meisten Fällen sehr gross werden, so dass die Betrachtungen des Verf. von falscher Voraussetzung ausgehen Er hat die hier in Betracht kommenden Wärmetönungen zusammengestellt, die, weil an sich von Interesse, hier wiedergegeben seien.

Bildungswärmen von Oxyden, bezogen auf 1 Atom Sauerstoff.

MgO	145,5 Kal.	$\frac{1}{3} Fe_2O_3$	65,9 Kal.
Li_2O	145,0 „	$\frac{1}{2} WO_2$	65,7 „
CaO	145,0 „	NiO	61,5 „
SrO	131,2 „ (?)	$\frac{1}{3} Sb_2O_3$	55,6 „
$\frac{1}{3} Al_2O_3$	131,2 „	$\frac{1}{3} As_2O_3$	52,1 „
Na_2O	100,9 „	PbO	50,8 „
K_2O	98,2 „	$\frac{1}{2} CO_2$	47,15 „
MnO	90,0 „	$\frac{1}{3} Bi_2O_3$	46,4 „
ZnO	84,8 „	CuO	40,4 „
$\frac{1}{2} SnO_2$	70,6 „	HgO	21,5 „
CdO	66,3 „	Ag_2O	7,0 „

Bildungswärme der Chloride, bezogen auf 1 Atom Cl.

KCl	105,0 Kal.	$\frac{1}{2} CdCl_2$	46,6 Kal.
$NaCl$	97,3 „	$\frac{1}{2} PbCl_2$	42,6 „
$LiCl$	93,5 „	$\frac{1}{2} SnCl_2$	40,2 „
$\frac{1}{2} SrCl_2$	92,3 „	$\frac{1}{2} NiCl_2$	37,3 „
$\frac{1}{2} CaCl_2$	85,1 „	$\frac{1}{2} Hg_2Cl_2$	32,4 „
$\frac{1}{2} MgCl_2$	75,0 „	$\frac{1}{6} Fe_2Cl_6$	32,0 „
$\frac{1}{2} MnCl_2$	56,0 „	$AgCl$	29,2 „
$\frac{1}{6} Al_2Cl_6$	53,7 „	$\frac{1}{2} HgCl_2$	27,1 „
$\frac{1}{2} ZnCl_2$	48,6 „	$\frac{1}{2} CuCl_2$	25,8 „

Die Bildungswärme des CaC_2 ist sehr klein (Gin) $Ca + C_2 = CaC_2$ (fest) $+ 3{,}9$ Kal., woraus Verf. schliesst, dass das Calcium im Carbid fast ebenso stark reduzierend wirkt, als Calcium selber. Der Schluss ist unberechtigt. Wenn dies auch bei —273° der Fall ist, so hat doch wahrscheinlich die freie Energieänderung bei dieser Reaktion einen grossen Temperaturkoëffizienten. Man braucht nur daran zu denken, mit welcher Geschwindigkeit sich ein Stück Kohle in geschmolzenem Calciumoxyd unter Carbidbildung auflöst, um dies zu erkennen. Es sind also die Schlüsse des Verf. auf die relative Reduzierbarkeit der Oxyde durch CaC_2 nicht richtig, oder vielmehr gelten nur für —273°. Das Gleichgewicht, bis zu welchem die Reaktionen bei den Temperaturen, wie Kügelgen sie anwandte, verlaufen, hängt nur von der freien Energieänderung bei diesen Temperaturen

16

ab, von denen wir leider wenig genug wissen. Dass sich die Alkalisalze reduzieren lassen, was nachgewiesen ist, wird erklärlich, wenn wir das Massenwirkungsgesetz zu Hilfe rufen. Die Reaktion

$$5\, Na_2O + CaC_2 \rightleftarrows 10\, Na + CaO + 2\, CO_2$$

verläuft deshalb so vollständig, weil sich die entstehenden Stoffe Na und CO_2 verflüchtigen, wodurch das Gleichgewicht immer wieder gestört wird. Wäre das nicht der Fall, so würde der Verlauf der Reaktion von links nach rechts wahrscheinlich nur ein sehr minimaler sein. H. D.

Electricien **23**, 69—74 (1902). Fours électriques pour la fabrication du verre. Beschreibung einer grösseren Anzahl elektrischer Oefen für Glasschmelze.

Centralbl. f. Akkum.-, Elem.- u. Akkumobilenkunde **3**, 29—31 (1902). A. Ricks. Akkumulatoren mit Masseträgern aus leichtem nichtleitenden Stoff. D. R.-P. Nr. 116469 und 116470.

Chemische Industrie **25**, 73—75 (1902). R. Hasenclever. Die Lage der deutschen Soda-Industrie im Jahre 1901. Verf. spricht sich gegen die Erniedrigung der Eingangszölle für Soda aus, von der er einen grossen Schaden für die Soda-Industrie befürchtet. Folgende Tabelle ist für die Entwicklung der Soda-Industrie Deutschlands von Interesse:

	Deutsche Sodaproduktion Tonnen	Einfuhr Tonnen	Ausfuhr Tonnen
1872:	58000	13335	2005
1878:	42500	25101	3353
1881:	81000	20360	4256
1886:	135000	4469	15408
1891:	210000	880	41489
1896:	257000	2326	47363
1900:	—	6157	47055
1901:	325000	?	?

H. D.

Acetylen in Wiss. u. Ind. **5**, 36—39 (1902). J. H. Vogel. Calciumcarbid zur Bekämpfung tierischer und pflanzlicher Parasiten im Feld- und Gartenbau. Acetylenhaltiges Wasser ist mit Erfolg gegen den schädlichen Springwurmwickler in Weinbergen angewendet worden. Ausserdem sind in Frankreich erfolgreiche Versuche mit Carbidrückständen und minderwertigem Carbid als Vernichtungsmittel für die Reblaus und andere Schmarotzer gemacht worden. Verf. glaubt im Gegensatz zu den französischen Forschern, dass das Acetylen hier das allein Wirkende sei, wenn es auch als für Menschen nicht giftig betrachtet werden muss. H. D.

PATENTNACHRICHTEN

für die elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Patenterteilungen.

Erteilt am 9. Dezember 1901:

Mechernicher Bergwerks-Aktienverein, Mechernich, Verfahren der elektromagnetischen Aufbereitung zur gleichzeitigen Trennung mehrerer Stoffe von verschiedener magnetischer Erregbarkeit. Nr. 127791 vom 19. 11. 98 ab. Kl. 1 b.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Herstellung von Azoxykörpern auf elektrolytischem Wege. Nr. 127727 vom 22. 6. 00 ab. Kl. 12 q.

Boehringer & Söhne, Waldhof, Verfahren zur Reduktion aromatischer Nitrokörper. Nr. 127815 vom 8. 2. 01 ab. Kl. 12 q.

Chavarria-Contardo, Sèvres, Elektrischer, durch Lichtbogenbestrahlung betriebener Ofen in Gestalt einer um ihre Schwingungszapfen drehbaren, geschlossenen Birne. Nr. 127700 vom 5. 3. 01 ab. Kl. 21 h.

Grauer, Lauffen, Vorrichtung für elektrochemische und elektrothermische Schmelzarbeiten. Nr. 127833 vom 21. 7. 99 ab. Kl. 21 h.

Landauer & Bloch, Wien, Stopfbüchsenpackung aus galvanisch niedergeschlagenem Metall. Nr. 127829 vom 5. 3. 01 ab. Kl. 47 f.

Société industrielle de l'Ozone, Paris, Ozonsterilisierapparat für Wasser. Nr. 127836 vom 2. 3. 00 ab. Kl. 85 a.

Leconte und Comp. Electro-Sucrière, Paris, Herstellung von Stärke, besonders Reisstärke mittels Alkalilaugen und des elektrischen Stromes. Nr. 127723 vom 8. 2. 01 ab. Kl. 89.

Am 16. Dezember 1901:

Edison, Llewelyn Park, Essex, Aufgebevorrichtung für elektromagnetische Erzscheider. Nr. 127926 vom 17. 8. 00 ab. Kl. 1 b.

Friedländer, Zaborze, Verfahren zur Darstellung und Konzentration von Schwefelsäure. Nr. 127985 vom 22. 7. 99 ab. Kl. 12 i.

Eckert jun., St. Johann-Saarbrücken, Verfahren zur Herstellung von Chromeisen in einem mit Kohlefutter ausgekleideten Martinofen. Nr. 127864 vom 26. 4. 00 ab. Kl. 18 b.

Hofmann, Berlin, Verfahren zur Regenerierung der positiven, aus Bleisuperoxyd bestehenden Polelektroden von Sammlern. Nr. 128033 vom 27. 1. 00 ab. Kl. 21 b.

Gebr. Ruhstrat, Göttingen, Elektrischer Flüssigkeitsunterbrecher. Zusatz zu Patent Nr. 127452. Nr. 127902 vom 11. 10. 00 ab. Kl. 21 g.

Wehnelt, Charlottenburg, Elektrolytischer Stromunterbrecher. Zusatz zu Patent Nr. 120340. Nr. 127978 vom 20. 3. 01 ab. Kl. 21 g.

Gerhardi & Co., Lüdenscheid, Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Hohlkörpern aus leicht schmelzbaren Metallen. Nr. 127866 vom 23. 2. 01 ab. Kl. 31 c.

Lühne, Aachen, Vorrichtung zum Läutern und Reinigen geschmolzenen Glases. Nr. 127931 vom 1. 7. 99 ab. Kl. 32 a.

Rolke, Bremervörde, Lot aus Zink, Cadmium und Quecksilber. Nr. 127947 vom 25. 12. 00 ab. Kl. 49 f.

Rudy, Malstatt-Burbach, Verfahren zur Herstellung gerippter Platten aus Weichmetall. Nr. 128030 vom 23. 12. 00 ab. Kl. 49f.

Hänle, München, Verfahren zur Herstellung von Metallpapier, -karton oder -pappe. Nr. 127972 vom 16. 9. 00 ab. Kl. 55f.

Am 23. Dezember 1901:

Schwerin, Wildenhoff, Vorrichtung zur Ausführung des durch das Patent Nr. 124509 geschützten Verfahrens zur elektroosmotischen Entwässerung mineralischer, pflanzlicher und tierischer Stoffe. Zusatz zu Patent Nr. 124509. Nr. 128085 vom 30. 5. 00 ab. Kl. 12b.

Spence, Spence, Shearer & Craig, Manchester. Verfahren zur Herstellung von Alkalibichromat. Nr. 128194 vom 1. 7. 00 ab. Kl. 12m.

Friedenthal, Charlottenburg, Elektrischer Heizwiderstand, welcher durch Ausschneiden oder Entfernen einzelner Teile aus Metallblech hergestellt ist. Nr. 128175 vom 16. 9. 00 ab. Kl. 21h.

Gesellschaft zur Verwertung der Patente für Glaserzeugung auf elektrischem Wege. Becker & Co., G. m. b. H., Köln a. Rh., Elektrischer Glasschmelzofen mit treppenförmigem, von Lichtbögen bestrahltem Schmelzkanal. Nr. 128250 vom 23. 9. 00 ab. Kl. 32a.

Sinclair, Woodbury, Verfahren zur Herstellung einer irisierenden Oberfläche auf metallischen oder metallisierten Gegenständen. Nr. 128067 vom 25. 12. 00 ab. Kl. 48a.

Wilson, Putney, Vorrichtung zum galvanischen Plattieren von Draht, Metallstangen, Röhren und dergl. Nr. 128205 vom 24. 6. 00 ab. Kl. 48a.

Elektrometallurgie, G. m. b. H., Berlin, Verfahren zur Herstellung von Silber-, Zinn-, Blei-, Goldniederschlägen unter Benutzung von Aluminium- oder Magnesiumkontakten. Zusatz zu Patent Nr. 127464. Nr. 128318 vom 15. 2. 99 ab. Kl. 48a.

— Verfahren zur Herstellung von Kupfer-, Zink-, Messing-, Bronzeniederschlägen, unter Benutzung von Aluminium- oder Magnesiumkontakten. Nr. 128319 vom 15. 2. 99 ab. Kl. 48a.

Vereinigte Staaten von Nordamerika.

Patenterteilungen.

Erteilt am 19. November 1901:

Chamberlain, Isolierplatte für Akkumulatoren. Nr. 686886. Perforierte Zwischenplatte mit gewellten Längsrippen.

Pfleger, Verfahren zur Darstellung von Cyaniden. Nr. 686949. Alkalimetall wird mit Kohle oder organischer Substanz und Ammoniakdämpfen auf 350 bis 680° C. erhitzt, und das so gebildete Cyanamid durch Erhitzen mit Kohle auf 750 bis 800° C. in Cyanid verwandelt.

— Darstellung von Cyanamiden. Nr. 686950. Vergl. Nr. 686949.

Reaktion: $2 NaNH_2 + C = Na_2 N_2 C + 4 H$.

Callender, Elektrische Batterie. Nr. 687121. Verschlossenes Zinkkohle-Primärelement.

Ruthenburg, Elektrischer Ofen. Nr. 686836. Zwei vertikal aufgehängte, hohle, das zu verarbeitende Material enthaltende Elektroden, deren untere, seitlich offene Enden einander zugewendet sind. Zwischen diesen wird der Lichtbogen erzeugt, während die hier schmelzende und abtropfende Füllung durch Nachrutschen festen Materiales von oben her ersetzt wird. Um den oberen Teil der Elektroden sind Solenoïde gewickelt, zum Zwecke der Magnetisierung der Füllung.

Marsh, Verfahren zur Darstellung von Magnesiumkarbonat. Nr. 686947. Eine Mischung von gebrannter Magnesia, Wasser und Holzkohle wird unter Druck mit Kohlensäure gesättigt.

Daggett, Magnetischer Scheider. Nr. 686889.

Mc. Knight, Magnetischer Scheider. Nr. 687053.

Ruthenburg, Magnetischer Scheider. Nr. 686835.

Hughes, Darstellung von Stahl. Nr. 687029.

Taquet, Behandlung von Zinkerzen. Nr. 686915. Zinksulfat und -Chloridlösung wird mit Erdalkalimetalloxyd behandelt, der aus Zinkoxyd und Erdalkalimetallsulfat bestehende Niederschlag mit Kohle erhitzt. Zink destilliert über. Rückstand: Erdalkalimetallsulfid.

Am 26. November 1901:

Orr, Wiedergewinnung von Cyaniden. Nr 687258. Das aus Cyanidlösungen durch ein Zinksalz ausgefällte Zinkcyanid wird mit kaustischem Alkali und Kalk zersetzt. Zur Lösung wird Alkalisulfid gegeben, das Zinksulfid abfiltriert.

Ruthenburg, elektrischer Ofen. Nr. 687505. Die eine Elektrode trichterförmig. Die in ihr herabsinkende Füllung wird in dem, zwischen dem unteren Ende des Trichters und der anderen Elektrode erzeugten Lichtbogen geschmolzen und tropft herab. Letztere besteht aus einem in unmittelbarer Nähe des unteren Trichterendes rotierenden Kohlecylinder.

Hargreaves und Stubbs, Nr. 687457. Aus verschiedenen erneuerbaren Stücken zusammengesetzte Elektrode für elektrolytische Apparate.

Davis, Cementierung von Eisen und Stahl. Nr. 687612. Die eine, gegen die Atmosphäre abgeschlossene Seite einer Stahlplatte wird durch Lichtbögen zwischen ihr als einer Elektrode und Kohlestiften als anderer Elektrode intensiv erhitzt. Die andere Seite der Platte wird durch geeignete Mittel kühl gehalten.

Schiechel, Magnetischer Scheider. Nr. 687579.

Charlier, Schmelzofen. Nr. 687557.

Schwerin, Gewinnung von Zucker. Nr. 687386.

Am 3. Dezember 1901:

de Haën, Darstellung chemisch reiner Salzsäure. Nr. 687994. Arsenfreie Salzsäure wird zu, zum Sieden erhitzter, verdünnter Schwefelsäure mit einem um 10° höheren Siedepunkte (als dem der Salzsäure) getropft und die Dämpfe kondensiert.

Acker, Darstellung von kaustischem Alkali und Halogengas. Nr. 687709. Ist nach dem D. R.-P. Nr. 119361 bereits in dieser Zeitschrift 7, 1035 beschrieben worden.

Francken, Batterie. Nr. 687833. Zinkkohle-Primärelement besonderer Konstruktion mit Elektrolyt aus 15° Bé. Schwefelsäure und 30° Bé. Natriumbichromatlösung.

Eyanson, Poröses Batteriediaphragma. Nr. 688077.

Journeay, Konzentrator, Amalgamator und Scheider. Nr. 688096.

d'Infreville, Elektrische Batterie. Nr. 687885. Mit vertikalen Einschnitten versehene Zink-Quecksilberelektrode in Schwefelsäure, angeordnet über einer auf dem Boden des Gefässes stehenden Bleisuperoxydelektrode.

Hammond, Elektrischer Ofen. Nr. 688170. Muffelofen.

Walker, Vorrichtnng zum galvanischen Niederschlagen von Metallen. Nr. 687800. Nach Art einer Akkumulatorenbatterie hintereinander geschaltete galvanische Bäder mit plattenförmigen Elektroden.

Bailey, Erzröstofen. Nr. 687713.

Durr, Erzröstofen. Nr. 687918.

Knietsch, Apparat zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid. Nr. 688020. Umfangreiche Beschreibung der wesentlichen Teile der Apparatur mit Kühlvorrichtung zur Ausführung des Kontaktverfahrens.

De Haën, Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid. Nr. 687834.

Bennett, Verfahren zum Härten von Stahl. Nr. 687716.

Meyer, Apparat zur Darstellung von Schwefelsäure. Nr. 688538. Tangentialapparat.

Frasch, Darstellung von kaustischem Alkali. Nr. 688463. Man lässt Nickelhydroxyd auf Kochsalzlösung in Gegenwart eines Ueberschusses von Ammoniak einwirken. Dabei entsteht Nickelammoniumchlorid und Natron. Ersteres wird durch Kalk rückzersetzt.

Scott, Amalgamator. Nr. 688439.

West, Amalgamator. Nr. 688802.

Sperry, Batterietrog. Nr. 688749.

Rossiter und Crowther. Darstellung von Cyaniden. Nr. 688793 und Nr. 688794. Cyanide, Ferrocyanide oder Rhodanide der Schwermetalle werden, letztere unter Beimengung von Metallpulver, im Wasserstoffstrom auf 200° bis 600° C. erhitzt und die entstehenden Cyanwasserstoffdämpfe in kaustischem Alkali aufgefangen.

Frazier, Elektrische Batterie. Nr. 688403. Trockenbatterie.

Taylor, Elektrischer Ofen. Nr. 688364. Elektrischer Ofen mit Vorrichtung, um der Füllung vor dem Erreichen der Lichtbogenzone gekörnte Kohle zur Regulierung des Stromes zuzuführen.

Contardo, Elektrischer Ofen. Nr. 688393. Oscillierend aufgehängter, birnenförmiger Ofen.

Buckley, Akkumulator. Nr. 688291. Spezialkonstruktion einer Hochspannungsbatterie.

Greene und Wahl, Verfahren zur Darstellung von Metallen. Nr. 688510.

Talbot, Verfahren zur Herstellung von Eisen und Stahl. Nr. 688557.

Ruthenburg, Metallähnliches Präparat. Nr. 688699. Bestehend aus einem Agglomerat von Magneteisenerzkörnern, welche durch elektrische Erhitzung ohne Zuhilfenahme eines Bindemittels miteinander verkittet werden.

Willits, Erzkonzentrator. Nr. 688567.

Kirk, Erzröst- und -Schmelzofen. Nr. 688651.

Lurye, Primärbatterie. Nr. 688788. Konstruktive Neuerung.

Knietsch, Apparate zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid. Nr. 688469, Nr. 688470, Nr. 688471 und Nr. 688472. S. w. o. bei Nr. 688020.

Am 17. Dezember 1901:

Meyer, Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäure. Nr. 688872. Tangentialapparat.

Orr, Regenerierung von benutzten Cyanidlösungen. Nr. 689017 und 689018. Zink- und kupferhaltige Cyanidlösungen werden (um Kupfer zu entfernen) mit Zinkanoden elektrolysiert, kaustisches Alkali, Kalk, und dann ein lösliches Alkalimetallsulfid zugesetzt und der Zinksulfidniederschlag abfiltriert.

Keller, Elektrischer Ofen. Nr. 688861. Elektrischer Herd-Schmelzofen mit auf kleinen Wagen befestigten und auf diesen gegeneinander verschiebbaren Elektroden.

Gold, Elektrischer Heizapparat. Nr. 688995. Widerstandsheizapparat.

Elmore, Trennung mineralischer Substanzen durch die selektive Einwirkung von Oel. Nr. 689070. Pulverisiertes Erz wird mit Wasser, Oel und Säure gemischt. Das Oel hüllt die metallischen Teile ein und steigt mit ihnen zur Oberfläche der Flüssigkeit auf. Oel und metallische Einschlüsse werden auf bekannte Art getrennt.

Unzicker, Erzkonzentrator. Nr. 689252.

de Chalmot, Darstellung löslicher Phosphate. Nr. 689286. Natürliche Phosphate werden mit Quarzsand gemischt und in einem elektrischen Ofen besonderer Konstruktion geschmolzen. Phosphorsäureanhydrid destilliert. Seine Dämpfe werden behufs Oxydation etwa beigemengter Phosphorspuren zuerst mit Luft gemengt, dann von Wasser u. s. w. absorbiert.

Hunt, Verfahren zur Wiedergewinnung von Edelmetallen aus ihren Lösungen. Nr. 689190. Aus den Cyanidlösungen werden durch Aluminium die Metalle ausgefällt und sodann mit Quecksilber amalgamiert.

Barton und Mc. Ghie. Entfernung von Zink aus Blei. Nr. 689275. Die geschmolzene Metall-Legierung wird bei Gegenwart von Sauerstoff mit kaustischem Alkali behandelt, welches das Zink aufnimmt und dann abgeschöpft wird.

HOCHSCHUL- UND PERSONAL-NACHRICHTEN.

Charlottenburg. Professor Dr. Weeren (Hüttenkunde) feierte seinen 70. Geburtstag. — Geh. R. Prof. Dr. Witt hat einen Ruf an die Techn. Hochschule in Wien erhalten.

Cöthen. Dem Redakteur der „Chemiker-Zeitung“ Dr. G. Krause wurde aus Anlass des 25jährigen Bestehens seines Blattes der Professortitel verliehen. Er übergab der Deutschen Chemischen Gesellschaft eine Schenkung von 10000 Mk. zur Förderung wissenschaftlich-chemischer Bestrebungen.

Innsbruck. Der Privatdozent für Physik, Dr. Hammert, erhielt den Titel eines a. o. Professors.

Leipzig. Privatdozent Dr. Rassow (Chemie) wurde zum a. o. Professor ernannt. — Dr. M. Henze habilitierte sich für Chemie.

Ludwigshafen. Dr. Brunk wurde zum Ritter der französischen Ehrenlegion ernannt.

München. Privatdozent Dr. L. Zehnder (Physik) wurde zum a. o. Professor ernannt.

Paris. Von der Akademie erhielt u. a. den Preis La Caze der Entdecker des Radiums P. Curie, den Preis Kastner-Boursault für ihr Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von Kalium- und Natriumchlorat H. Gall und de Montlaur; den Chemiepreis La Caze erhielten Wyrouboff und Verneuil für ihre Untersuchungen über seltene Erden. Die Lavoisier-Medaille wurde für seine Zuckersynthesen Emil Fischer zuerteilt.

FRAGEKASTEN.

(Die einlaufenden Fragen werden anonym wiedergegeben. Die Antworten, anonym oder gezeichnet, sollen in der Regel nicht vor dem folgenden Hefte erscheinen, um einer allgemeinen Beteiligung dabei Zeit und Gelegenheit zu geben.)

Frage 8. Ist es richtig, dass Oxalsäure in grösseren Quantitäten elektrolytisch dargestellt wird?

Frage 9. Im Londoner „Electrician“ war vor kurzem berichtet, allein in Oesterreich würden noch 80000 PS. zur Carbidfabrikation verwandt. Diese Zahl ist natürlich unsinnig. Kann jemand korrekte Angaben machen?

Frage 10. Sehr erwünscht wäre eine Kritik des neuen Hallschen Verfahrens zur Reinigung von Bauxit (Entfernung des *Fe* und *Si* als Ferrosilicium), welches eine besonders billige Herstellung reiner Thonerde ermöglichen soll.

Antwort 7.

Der Satz, dass ein Stoff als Gas über seiner Flüssigkeitsphase bei einer bestimmten Temperatur nur eine ganz bestimmte Konzentration haben könne, gilt nur dann, wenn sich durch Druckänderung die Konzentration des Stoffes als Flüssigkeit und als Gas verschieden ändert. Das ist unter gewöhnlichen Bedingungen ja stets der Fall, indem die Konzentration sich vom Drucke nahezu unabhängig erweist, während die Konzentration des Gases oder Dampfes dem Druck mehr oder weniger nahe proportional ist. Je höher die Temperatur steigt, desto kompressibeler werden nun aber die Flüssigkeiten, und bei der kritischen Temperatur endlich ist der Kompressionskoëffizient für Gas und Flüssigkeit gleich geworden. Die Konzentration von Gas und Flüssigkeit ändert also ihr Verhältnis bei der kritischen Temperatur durch Kompression auf verschiedene Volume nicht, deshalb können Dichteänderungen vorgenommen werden, ohne dass sich die Gleichgewichtstemperatur verschiebt. Die Gleichgewichtstemperatur ist unabhängig von Volum, Dichte und Druck.

Clausthal, 7. Februar 1902. F. W. Küster.

Antwort 7.

Gleichgewicht vorausgesetzt, kann die kritische Erscheinung im geschlossenen Rohr nur dann auftreten, wenn das Volumen des Rohres bei der kritischen Temperatur genau gleich dem Volumen der eingeführten Substanzmenge bei ebenderselben Temperatur ist. Sonst müsste schon vor dem Erreichen des kritischen Punktes entweder die Flüssigkeit verschwinden, oder der Dampf. Theoretisch wird also, falls ungleiche Mengen von einer Substanz in zwei gleich grosse Röhren gefüllt werden, in beiden Röhren die kritische Erscheinung nicht auftreten können.

In praxi werden aber durch ungleichmässige Erwärmung, sowie durch die Wirkung der Schwerkraft Dichteänderungen hervorgerufen, die sehr wohl bewirken können, dass auch bei ungleichen Stoffmengen, falls diese nur nicht allzu sehr voneinander verschieden sind, in beiden Röhren die kritischen Erscheinungen auftreten.

Berlin-Wilmersdorf, 7. Februar 1902.
W. Meyerhoffer.

Antwort 7.

Dem Gesichtspunkt, welcher oben von Herrn Meyerhoffer für die Erklärung der in Frage stehenden Erscheinung aufgestellt ist, schliesst sich die Auffassung an, dass beim Verschwinden des Meniskus nur unmittelbar diesseits und jenseits der gerade verschwundenen Trennungsflächen die Dichten der bis kurz vorher verschiedenen Phasen gleich geworden sein müssen. Dagegen kann, infolge der Schwere, sehr wohl die Dichte in grösserer Entfernung unterhalb des ehemaligen Meniskus recht verschieden von derjenigen in erheblich höheren Schichten sein.

Solange diese Unterschiede nicht durch Diffusion ausgeglichen sind, befindet sich das System nicht im Gleichgewicht, wie auch die Versuche von Dwelshauvers-Dery (siehe diese Zeitschr. **7**, 968 [1901]) zeigen. Man darf jedoch nicht aus diesen Dichteunterschieden und der Langsamkeit seines Ausgleiches, wie von letzterem Autor und anderen geschieht, eine Verschiedenheit von „liquidogenen“ und „gasogenen“ Molekeln konstruieren, ebensowenig, wie man zwischen den Molekeln komprimierter und verdünnter Gase, resp. konzentrierter oder verdünnter gelöster Stoffe unterscheidet. Wenn hiergegen, wie mir dies gelegentlich begegnet ist, der Einwand erhoben wird, dass die Diffusion in gasförmigen Systemen, wie es eine Flüssigkeit oberhalb ihres kritischen Punktes sei, nicht so langsam verlaufen könne, so braucht man dem nur entgegenzuhalten, dass das System mit gleichem Rechte als flüssig gelten kann, wo die Langsamkeit der Diffusion zu den berechtigten Eigentümlichkeiten gezählt wird. Allerdings muss die Diffusion, schon wegen der höheren Temperatur, schneller gehen als in einer kalten Flüssigkeit, jedoch langsamer als in einem Gas von kritischer Temperatur, aber gewöhnlichem (nicht kritischem) Druck. Um wieviel schneller oder langsamer, ist a priori nicht zu beantworten. Auf die Einflüsse der Diffusionsgeschwindigkeit und derer, welche geringe Verunreinigungen, sowie Anwesenheit von Luft oder anderen Gasen ausüben können, hat u. a. Ramsay in Ostwalds Zeitschr. **14**, 486 (1894) und Nernst, Theoret. Chemie, 3. Auflage, S. 70 (1900) aufmerksam gemacht.

R. A.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Bericht über die II. Wanderversammlung der Ortsgruppe Zürich der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft in Freiburg (Schweiz) am 30. November 1901, im Hörsale des physikalischen Instituts der Universität daselbst.

Generalversammlung.

Nach Eintreffen der Teilnehmer in Freiburg, vormittags, und Begrüssung am Bahnhof durch Professor von Kowalski und Dr. Gockel, sowie einem kurzen Orientierungsgang unter Führung des letzteren durch die schön gelegene Stadt, fand man sich programmgemäss im Café Continental zusammen, wo Herr Professor J. v. Kowalski die auswärtigen Teilnehmer in liebenswürdigster Weise empfing.

Um das sich aufhellende Wetter auszunützen, fand nach dem Diner zunächst die Besichtigung der Akkumulatorenbatterie der Stadt (System Pollak) und derjenigen der Tramways Fribourgeoises (Pufferbatterie der Firma Oerlikon) statt.

Beginn der Sitzung nachmittags 4 Uhr im Physikalischen Institut der Universität.

Anwesend die Mitglieder: R. Lorenz, O. Schmidt, M. Baumann-Näf, P. Rieder, C. Schall (Zürich), Th. Zettel (Baden, Argau), J. v. Kowalski, A. Gockel, **und als Gäste Bistrzycki, Baumhauer, M. Mussy (Freiburg), R. Meyer (Gerlafingen)**; die Société d'électrochimie, Vallorbe (in Vertretung), ferner H. Schütz (Marly le Grand b. Freiburg — Société pour la construction des accumulateurs électriques — Mitglied), H. Buticaz (Geneve, elektrotechnischer Verein) und die jetzigen Mitglieder K. Casperowicz und Mocelewski (Freiburg), J. Doumerque (Olten-Akkumulatoren, Tribelhorn), ausserdem ergab die Präsenzliste (im Anschluss an den Hauptverein erschien es zweckmässig, diese von nun an ebenfalls zu veröffentlichen) noch folgende Namen: H. Maurer, D. F. Koby, D. Westermeier, C. Buchmeyer, Leskiewicz, Trindafhyloft, O. Dietsche, C. Pfefferkorn, J. Herzog, F. v. Weber, J. Gattlen, G. Heinz, B. Idaieowski, R. Wybranorsky, J. Roitehoff, V. Kolecki, J. Gruszkiewicz, J. Pedrazzi, E. Datter, C. Marmer, M. Wehrler, Z. Solden, J. Suppiger, J. Gyr, C. Herbst, Zurbriggen, J. Moicicki, A. Iwanoff.

Entschuldigt hatte sich die Société des produits de Monthey, deren Vertreter am zweiten Versammlungstage an der Partie nach Hauterive teilnahm.

Geschäftliches.

Der Vorsitzende, Professor Lorenz, begrüsste die Versammlung, entrollte ein Bild der bisherigen allmählichen Entwicklung der Ortsgruppe mit dem Ziel, eine Sammelstelle und Centralgruppe für die Interessen schweizerischer Elektrochemiker zu bilden, und betonte in dieser Hinsicht den Nutzen der Wanderversammlungen, sowie die Notwendigkeit, aus dem engeren Rahmen Zürichs herauszutreten. Er verdankte Herrn Professor Kowalski die Einladung nach Freiburg und Oberst Huber seine Bereitwilligkeit, der Kommission für Besteuerung der Wasserkräfte beizutreten. (Siehe Wanderversammlung zu Bern, 6. Juli 1901.)

Es wurde ferner einstimmig beschlossen: § 8 der Ortsgruppenstatuten soll künftig lauten: Der Rechnungsführer berichtet jährlich in der Generalversammlung über den Stand der Kasse. Die Decharge-Erteilung erfolgt auf Antrag zweier von der Versammlung ernannten Revisoren.

Ferner soll § 9 lauten: Das Vereinsjahr fällt mit dem Kalenderjahr zusammen.

§ 1 soll lauten: Die schweizerische Gruppe der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft ist an die Satzungen für die Ortsgruppen gebunden, welche u. s. w.

Der Bericht des Rechnungsführers M. Baumann-Näf ergab ein Aktivsaldo von 752 Frcs. 30 Cents., und ward ihm nach Vorschrift des umgeänderten § 8 (siehe oben) Decharge erteilt.

Die schon in der Begrüssungsrede hervorgehobene Notwendigkeit des Hinaustretens der Ortsgruppe aus dem engeren Rahmen Zürichs musste naturgemäss zu dem Wunsche führen, dieser Notwendigkeit einen möglichst deutlichen Ausdruck auch in dem Namen der Ortsgruppe zu geben, der als „Ortsgruppe Zürich" nunmehr in zu enger Bedeutung erschien, und stand deshalb der Vorschlag zu einer Namensänderung auf der Traktandenliste. Da die Gesellschaft sich nicht allein aus Schweizern, sondern allgemein aus in der Schweiz lebenden Elektrochemikern zusammensetzt, wurde die Benennung „Schweizerische Gruppe" statt „Schweizergruppe" der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft einstimmig angenommen. Die damit verbundene Frage, ob die Gesellschaft einen festen Sitz haben sollte, erledigte sich dahin, bis dieselbe eine juristische Person geworden sei, besser auf einen bestimmten Sitz zu verzichten. Die Schriftstelle der Gesellschaft wird sich jeweilen am Wohnort des Vorsitzenden befinden und der Einzug der Beitragsgelder durch Mandat erfolgen.

Der Vorsitzende schlägt vor, Herrn Geheimrat Professor W. Hittorf in Münster (der letztes Jahr die Züricher Hauptversammlung durch seine Anwesenheit erfreute) von seiten der Schweizerischen Gruppe zu seinem am 12. Januar 1902 stattfindenden 50jährigen Jubiläum seiner Dozententhätigkeit daselbst eine Adresse zu übersenden. Auf Vorschlag des Vorsitzenden erteilten demgemäss die anwesenden Mitglieder dem Vorstande Vollmacht, diesen Auftrag auszuführen.

Eine sehr rege Diskussion riefen die zu erledigenden Neuwahlen des Vorstandes hervor. Der Vorsitzende empfiehlt den Mitgliedern, auf Grund der langen Amtsdauer des bisherigen, und in Hinsicht auf die Ausbreitung der Ortsgruppe einen neuen Vorstand, womöglich aus der Westschweiz, zu wählen, und befürwortet als I. und II. Vorsitzenden die Wahl der heute leider nicht anwesenden Herren Professor Ph. A. Guye-Genf und D. C. Nourisson-Vernier bei Genf.

Die Diskussion ergab, dass es unter den obwaltenden Umständen angezeigt erscheine, den bisherigen Vorstand zu ersuchen, sein Amt noch ein Jahr weiter zu führen. Der Vorsitzende dankt für die Wiederwahl im Namen des Vorstandes.

Wegen der vorgerückten Zeit wurde der programmgemässe Antrag des Vorstandes zur Gründung eines Studienkomitees für elektrochemische Prozesse für eine der nächsten Versammlungen zurückgelegt. Inzwischen war auch Professor G. W. A. Kahlbaum-Basel in der Versammlung erschienen und im Namen der Versammlung aufs herzlichste vom Vorstand begrüsst worden. Professor Kahlbaum sprach über Metalldestillation im luftverdünnten Raum, sowie über Veränderung des spezifischen Gewichtes von Metallen durch starke Pressung. Der von interessanten Vorweisungen begleitete längere Vortrag, welcher die Aufmerksamkeit der Elektrochemiker in hohem Grade erregte, wird an anderer Stelle in extenso veröffentlicht werden. Kahlbaum erwähnte in seinem Vortrage u. a., dass stark gepresste Metallblöckchen (z. B. *Cu*) von vorher verschiedenem spezifischen Gewicht nach dem Pressen so gut wie gleiche Dichte zeigten. Bei allen destillierten Metallen zeigte sich nach der Pressung eine Zunahme der Dichte, die bei weiter gesteigerter Pressung in eine Abnahme umschlug. Bei einem Versuch einer Erklärung zog er die Maxwellsche Atomtheorie herbei, nach der bei Ueberschreitung der Anziehungsgrenze der Metallmolekeln durch hinreichende Näherung derselben (eben durch die Pressung) alsdann Abstossung erfolgt.

Professor von Kowalski: Kupfer von 400° langsam abgekühlt, zeigt eine kleinere Dichte als vorher; ebenso nach eigenen Versuchen in ähnlicher Art behandelte Glasstäbchen. Vorher bestehende Doppelbrechung im Glas (Spannungs-, d. h. Dichteunterschiede, die nach F. Neumann auch bei rascher Abkühlung entstehen) verschwindet dabei. Bei Annahme, dass erhitztes Glas und kaltes Metall der Flüssigkeitsgrenze nahe genug sind, drängt sich der Vergleich zwischen einer langsam gleichmässigen Volumzusammenziehung durch Abkühlung mit derjenigen durch gleichmässige, von allen Seiten wirkende, zunehmende Pressung auf. Letztere muss dann auch die gleiche Wirkung haben, Spannungsunterschiede aufheben und dadurch eine kleinere Dichte erzeugen.

Professor Baumhauer fragt, ob die Kahlbaumschen Präparate auch krystallographisch untersucht seien. Die Beobachtung von W. Spring, wonach ein unter grossem Druck aus einer engen Oeffnung austretender, biegsamer *Cd*-Faden bei der Verschlingung desselben diese Biegsamkeit verliert, deutet auf die Existenz zweier allotroper, krystallographisch verschiedener Modifikationen des *Cd*, welche auch hinsichtlich des spezifischen Gewichtes verschieden sein werden. Auch die Veränderung des spezifischen Gewichtes der Kahlbaumschen Metalle durch Pressung könnte durch Uebergang in eine allotrope Modifikation bedingt sein, weshalb diese Veränderung, soweit dies möglich ist, auch krystallographisch untersucht werden sollte.

Professor Lorenz: Die Meinungen der zwei Vorredner lassen sich vielleicht mit Hilfe der Phasenregel zusammenfassen, wenn man nur die Beziehungen zwischen Volum und Temperatur, wie sie sonst z. B. bei den allotropischen Zuständen graphisch durch eine Kurve ausgedrückt worden, als Beziehungen zwischen Druck und spezifischem Gewicht in diesem Falle aufschreibt. All die Kurven, welche nach der Phasenregel gezeichnet werden, führen bei ihrer weiteren Verlängerung in das Gebiet metastabiler Zustände, die für die Anfangsgebiete vielfach existenzfähig sind. In dem vorliegenden Falle würde es sich bei dem stark gepressten Kupfer um einen metastabilen Zustand handeln, der als „Ueberpressung" bezeichnet werden könnte, sowie der Zustand, indem sich der *Cd*-Faden Springs befindet, ein Ueberkaltungszustand ist, der durch Erregung wieder in den stabilen Zustand zurückkehrt.

Von Kowalski: Die Mischungstemperatur verschiedener Modifikationen, die sich mit dem Druck ändert, kann hier auch eine Rolle spielen.

Dr. Gockel: Frisch gegossene oder sonst erhältliche Metalle befinden sich meist in Uebergangszuständen und zeigen fortlaufende Veränderungen des spezifischen Gewichtes, die bei gewöhnlicher Temperatur sehr lange andauern können, bis der stabile Zustand erreicht ist.

Professor Bistrzycki fragt an, ob die nach Kahlbaum durch Destillation im luftverdünnten Raum gereinigten Metalle auf ihr chemisches Verhalten hin untersucht seien, worauf Kahlbaum erwidert, dass für das Tellur eine solche Untersuchung eingeleitet ist, die in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Köthner in Halle, der über ganz reines Tellur gearbeitet hat, ausgeführt werden soll.

Professor Lorenz bemerkt, dass er bei der Elektrolyse geschmolzener Metallsalze Erscheinungen beobachtet hat, die sich als Metallnebelbildungen oder als Lösungen der Metalle in den Schmelzen ansprechen lassen. Die Annahme von Metalllösungen steht aber im Widerspruch mit der Optik, welche die leitenden Metalle als undurchsichtig auffasst. Für die Thatsache der Lösung spricht aber die Farbe der erhaltenen Flüssigkeiten. Es sei daher von Wichtigkeit, ob etwa diese Färbung mit der Farbe der Kahlbaumschen Metalldämpfe übereinstimme, um einen Anhaltspunkt dafür zu haben, ob man es bei oben genannten Färbungen wirklich mit gelösten Metalldämpfen ohne chemische Einwirkung des Lösungsmittels zu thun habe, und fragt an, welche Farbe die überdestillierenden Metalldämpfe haben.

Professor Kahlbaum erwidert, dass er allerdings beim Kaliumdampf im Destillierrohr eine blaue Färbung beobachtet habe, die aber abblasste an der Stelle, wo er die Flamme näherte, so dass diese Erscheinung ihre Ursache auch in einer sehr dünnen Schicht von Kalium auf dem Glase haben könnte.

Dr. Schall glaubt schliesslich die Bedeutung der Kahlbaumschen Untersuchungen insofern hervor-

heben zu sollen, als sie Veranlassung zu erneuten Atomgewichtsbestimmungen der durch erwähnte Destillation gereinigten Metall-Elemente bieten.

Da die Zeit drängte, zur Besichtigung des physikalischen Instituts unter Leitung von Professor Kowalski zu schreiten, verzichteten Professor Kowalski und Herr Dr. Gockel auf die angekündigten Vorträge.

Die Laboratorien sind in hervorragender Weise mit den neuesten Einrichtungen ausgestattet und erregten allgemeines Interesse. Nach Besichtigung der Laboratorien fand sich die grössere Anzahl der Teilnehmer an der Versammlung im Hotel Suisse zu einem gemeinsamen Abendessen zusammen.

Sonntag, den 1. Dezember: Besichtigung der Kraftanlagen in Thussy-Hauterive (von Dr. O. Schmidt verfasst).

Am zweiten Tage versammelten sich noch acht Teilnehmer im Hotel Suisse zum geplanten Ausflug nach den im Bau begriffenen neuen Elektrizitätswerken des Staates bei Hauterive. Die Fahrt dorthin wurde zu Wagen angetreten und unter Führung des Herrn Ingenieur Maurer die interessanten Anlagen besichtigt. Das Wasser der Sarine wird oberhalb bei Thussy gefasst und durch einen fast 10 km langen Tunnel nach Hauterive geleitet, von wo es in zwei gewaltigen Röhren mit 60 m Gefälle den Turbinen zugeleitet wird. Diese sind in der Zahl von acht vorgesehen und besitzen vertikale Axe, welche den Magnetstern einer Drehstromdynamo trägt. Jede Turbine vermag etwa 1100 HP. zu leisten. Die ausführenden Firmen sind: Elektrizitätsgesellschaft Alioth, Mönchenstein für die Dynamos u. s. w., Piccard, Pictet & Co. in Genf für die Turbinen, Bell & Co. in Kriens für die Rohrleitung u. s. w.

Hauptversammlung 1902.

Die Hauptversammlung soll in Würzburg vom 8. bis 10. Mai abgehalten werden. Die Tagesordnung, soweit sie bis jetzt feststeht, lautet:

Donnerstag, den 8. Mai (Himmelfahrtstag):
Abends 8 Uhr: Begrüssung der Teilnehmer.

Freitag, den 9. Mai:
Vormittags 9 Uhr: Sitzung. 1. Ansprachen. 2. Bericht des Vorstandes. 3. Vorträge.
1 Uhr: Gemeinschaftliches Mittagessen.
3 Uhr: Sitzung. a) Beratung über den Antrag Ostwald; b) Vorträge.
8 Uhr: Zusammensein auf dem Bräuhaus Würzburg.

Sonnabend, den 10. Mai:
Vormittags 9 Uhr: Sitzung. a) Beschlussfassung über die vorliegenden Anträge; b) Vorträge.
Nachmittags 1 Uhr: Gemeinschaftliches Frühstück.
3 Uhr: Sitzung oder Besichtigungen.
6 Uhr: Festessen.

Die geschäftliche Tagesordnung wird mitgeteilt werden, sobald dieselbe feststeht. Vorträge sind bis jetzt angemeldet:

1. Abegg-Breslau: Ueber die Komplexbildung von Merkurisalzen nach Versuchen von Herrn Jander in Würzburg.
2. Küster-Clausthal: Das elektrochemische Verhalten des Schwefels.
3. Hittorf-Münster: Ueber das Verhalten der Diaphragmen während der Elektrolyse wässeriger Salzlösungen. Mit Demonstrationen.
4. Kellner-Hallein: Technisches Thema. Mit Demonstrationen.
5. Lorenz-Zürich: Thema vorbehalten.
6. Coehn-Göttingen: Ueber elektrolytische Darstellung neuer Legierungen.
7. Schaum-Marburg: Ueber die Umkehrbarkeit von Oxydations-Elektroden.
8. Hantzsch-Würzburg: Thema noch nicht genannt.
9. Jordis-Erlangen: Ueber Kieselsäure, Alkali- und Erdalkali-Silikate.
10. Cohen-Amsterdam: Thema vorbehalten.
11. Tafel-Würzburg: Kathodische Polarisationen in verdünnter Schwefelsäure.
12. Haber-Karlsruhe: Ueber Aluminiumdarstellung.
13. Giesel-Braunschweig: Ueber Becquerel-Strahlen und radioaktive Stoffe.
14. Heraeus-Hanau: Ueber einen elektrischen Ofen. Mit Demonstrationen.
15. Ley-Würzburg: Elektrochemische Konstitutionsbestimmung bei Silbersalzen.
16. R. Luther-Leipzig: Ueber Normalelemente.
17. R. Luther-Leipzig: Elektromotorisches Verhalten des Ozons. Mit Demonstrationen.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 837. Abel, Dr. Emil, Chemiker der Siemens & Halske-A.-G., Wien IX, Porzellangasse 31 a.
„ 838. Katz, F., phys.-chem. Universitäts-Laboratorium Giessen.
„ 839. Nübling, R., phys.-chem. Universitäts-Laboratorium Giessen.
„ 840. Rixon, F. W., phys.-chem. Universitäts-Laboratorium Giessen.
„ 841. Schumacher, Dr. G., Uerdingen a. Rh., Krefelder Strasse 31.

Ausgetreten.

Nr. 514. Coggeshall. Nr. 637. Linebarger.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Herausgegeben von der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft,

unter Leitung von

Prof. Dr. R. ABEGG-Breslau.

Verlag von WILHELM KNAPP in Halle a. S.

Nr. 8. 20. Februar 1902. VIII. Jahrgang.

Die Zeitschrift für Elektrochemie erscheint wöchentlich einmal an jedem Donnerstag im monatlichen Umfang von etwa 6 Bogen. Das Abonnement kostet vierteljährlich Mk. 4,—. Für Mitglieder der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft kostenfrei. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post (Post-Zeitungs-Katalog Nr. 8485), sowie die Verlagsbuchhandlung von Wilhelm Knapp in Halle a. S., Mühlweg 19, entgegen; Inserate werden für die dreigespaltene Petitzeile mit 30 Pfg. berechnet. Bei Wiederholungen tritt Ermässigung ein.

Die Adresse der Redaktion für Manuskripte u. s. w. ist: Professor Dr. R. Abegg, Breslau, Kaiser Wilhelmstrasse 70. Alle geschäftlichen Zusendungen werden an Herrn Privatdozent Dr. H. Danneel, Aachen, Theresienstrasse 19, erbeten. Von Originalarbeiten werden, wenn andere Wünsche auf den Manuskripten oder Korrekturbogen nicht geäussert werden, den Herren Autoren 25 Sonderabdrücke zugestellt.

Inhalt des achten Heftes.

Namen- und Sach-Register.

Bei der Redaktion eingegangene Abhandlung:

O. Urbasch: Erwiderung auf: „Bemerkungen zu Versuchen des Herrn Urbasch" von Prof. Drude (17. 2.).

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 8. 20. Februar 1902. VIII. Jahrgang.

ZUR KENNTNIS DER LEITFÄHIGKEIT VON LÖSUNGEN GEMISCHTER ELEKTROLYTE.

Von *Hans Wolf.*

Es ist eine bekannte Thatsache, dass die Leitfähigkeit von Gemischen zweier Elektrolyte im allgemeinen nicht gleich der Summe der Einzelleitfähigkeiten der beiden Komponenten ist. Drei Momente beeinflussen die Leitfähigkeit von Mischungen: Erstens kann die Reibung, die die Ionen jedes der beiden Elektrolyte bei ihrer Wanderung zu überwinden haben, durch die Molekeln des anderen Elektrolyten — entsprechend der durch diese Molekeln veränderten Fluidität — verändert werden, d. h. die Ionenbeweglichkeit wird eine andere.

Zweitens wird der Dissociationsgrad eines gelösten Elektrolyten, z. B. KCl, zurückgedrängt, wenn man grössere Mengen des Lösungsmittels, also des Wassers, durch einen andern Elektrolyten ersetzt, z. B. durch Essigsäure. Der Dissociationsgrad des Salzes ist in diesem Falle in erster Reihe abhängig von der Verdünnung, d. h. von der Menge des anwesenden Wassers, in zweiter Linie von der dissociierenden Kraft des zugesetzten Stoffes, die aber im allgemeinen ganz bedeutend geringer ist als die des Wassers.

Drittens kommt für die Leitfähigkeit des Gemisches in Betracht der isohydrische Einfluss; werden zwei Elektrolyte ohne gemeinsames Ion zusammen in Lösung gebracht, dann bilden sich in der Regel zwei neue Körper neben den alten derart, dass in der Lösung dann vier Elektrolyte mit gemeinsamen Ionen vorhanden sind; damit ist die Bedingung einer isohydrischen Beeinflussung der Dissociation gegeben. Der isohydrische Einfluss lässt sich in Gemischen guter Leiter nicht in Rechnung ziehen, da deren Dissociationsgesetz noch unbekannt ist; dagegen lässt er sich annähernd berechnen in Mischungen organischer Säuren mit einem Salz derselben oder einer andern organischen Säure, weil diese Säuren dem Massenwirkungsgesetz gehorchen. Die ursprüngliche Konzentration des Salzes $NaAc$ sei c_1, die der Säure HAc' c_2, die Dissociationskonstanten von HAc und HAc' k, bezw. k'; es ergiebt sich dann für das Gleichgewicht in der Mischung die gemeinsame Konzentration c_o des neugebildeten Salzes $NaAc'$ und der neugebildeten Säure HAc aus den Dissociationsgleichungen der beiden Säuren[1]):

Fig. 48.

$$c_o = \frac{k'}{2(k'-k)}\left[c_1+c_2-\sqrt{c_1^2+c_2^2+\left(4\frac{k}{k'}-2\right)c_1\cdot c_2}\right].$$

Mit Hilfe des so berechneten Wertes von c_o lassen sich auch die Konzentrationen des noch vorhandenen $NaAc$ und HAc' berechnen.

Untersucht wurden bezüglich ihrer Leitfähigkeit Mischungen von Salz (KCl, $NaBr$, $ZnSO_4$ u. a.) meist in geringer Konzentration mit organischen

1) Näheres siehe in der demnächst erscheinenden ausführlichen Publikation in Ostwalds Zeitschrift.

Säuren (Essigsäure, Weinsäure, Monochloressigsäure u. a.) in verhältnismässig hohen Konzentrationen. Zum Vergleich wurden Mischungen von Salz- und Alkohol-Lösungen untersucht. Zur Veranschaulichung wurden eine Reihe der gefundenen Resultate in ein Koordinatensystem eingetragen (siehe Fig. 48). Die Salzkonzentrationen waren in der Mehrzahl der Fälle so niedrig, dass die anwesende Salzmenge weder die Ionenbeweglichkeit der Säureionen noch die Dissociation der Säure in merklichem Grade beeinflusste, so dass — vorausgesetzt, dass sich der isohydrische Einfluss eliminieren liess — die Leitfähigkeitsherabsetzung lediglich auf Kosten des Salzes zu setzen ist. Die Figur zeigt, dass die Leitfähigkeitserniedrigung mit wachsender Konzentration der Säure (oder des Alkohols) zunimmt, aber nicht völlig proportional, sondern etwas verzögert. Für Gemische von Elektrolyten kommen nun, streng genommen, stets alle drei Momente der Leitfähigkeitsbeeinflussung in Betracht, wenn auch in vielen Fällen das eine oder das andere in so verschwindend geringem Grade, dass man es ohne jeden Fehler vernachlässigen kann. Im Gemisch 0,0282 norm. $NaBr$ + Essigsäure fällt fast nur der Einfluss auf die Ionenbeweglichkeit ins Gewicht; er beträgt für die untersuchten Essigsäurekonzentrationen durchschnittlich 8,5 % pro Mol. Essigsäure; ebenso verhält sich das entsprechende KCl-Essigsäuregemisch (Kurve II)[1]. Im Gemisch 0,5 KCl + Essigsäure (Kurve III) tritt dagegen schon der Einfluss der Dissociationserniedrigung infolge des veränderten Lösungsmittels in merklichem Grade auf; die molare Erniedrigung beträgt 0,5 %. Käme nur der Einfluss der verringerten Ionenbeweglichkeit in Betracht, dann müsste Kurve III auf Kurve II fallen (analog den entsprechenden KCl-Alkohol-Lösungen, siehe Kurve I). Wenn in den KCl-Alkoholgemischen von einer Erniedrigung der Dissociation fast gar nichts zu merken ist, so liegt das daran, dass Alkohol selbst eine ziemlich hohe dissociierende Kraft hat; die der Essigsäure ist dagegen sehr gering. Neben den beiden genannten Einflüssen kommt als dritter in den KCl-Monochloressigsäure-Gemischen (Kurve IV und V) der isohydrische Einfluss hinzu. Liesse sich der isohydrische Einfluss eliminieren, dann würde wohl Kurve V auf Kurve III fallen, der Abstand der beiden Kurven ist also das Maass für die aus der isohydrischen Beeinflussung resultierenden Leitfähigkeitserniedrigung. Es ist bemerkenswert, dass sich so eine mehr oder weniger quantitative Scheidung der drei verschiedenen Einflüsse durchführen lässt. Weniger lässt sich das sagen von dem KCl-Weinsäuregemisch; in der Hauptsache ist wohl auch hier die Leitfähigkeitsänderung auf Kosten der Veränderung der Ionenbeweglichkeit zu setzen, aber auch der isohydrische Dissociationsrückgang dürfte in merklichem Betrage vorhanden sein, die durchschnittliche Leitfähigkeitserniedrigung pro Aequivalent Weinsäure beträgt 10,8 %, in dem entsprechenden $NaBr$-Weinsäuregemisch (Kurve X) 10,4 %. Eine 0,0282-(äquivalent-) norm. $ZnSO_4$-Lösung wird sowohl durch Alkohol, als auch durch Essigsäure stärker beeinflusst als die entsprechenden KCl-Gemische. Dies erklärt sich erstens daraus, dass das Zn- sowie das SO_4-Ion weniger beweglich sind, als das K- und Cl-Ion und weniger bewegliche Ionen bei Vermehrung der inneren Reibung anscheinend stärker beeinflusst werden, als die

---

1) Die Feststellung, dass die Ionen verschiedener Salze in ihrer Beweglichkeit von Essigsäure gleich stark, nämlich pro Mol der letzteren um 8,5 %, verzögert werden, legt den Versuch nahe, diesen Einfluss auch bei den Ionen der Essigsäure selbst zu suchen, und auf ihn das Abweichen der höher konzentrierten Säuren von der Dissociationsisotherme $\frac{\Lambda_c \cdot c}{\Lambda_\infty (\Lambda_\infty - \Lambda_c)} = \text{konst.}$ zurückzuführen. Eine Versuchsreihe von Kohlrausch (1876, siehe Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen, S. 155) ergiebt folgende Zahlen (mit $\Lambda_\infty = 352$)

für c . .	= 0,05	0,167	0,838	1,688	2,547
$10^5 \cdot$ konst.	= 1,66	1,67	1,45	1,12	0,83

Korrigiert man jedoch die Λ_c-Werte für die erhöhte Ionenreibung seitens der Essigsäure, indem man sie mit dem Faktor $(1 + 0{,}085 \cdot c)$ multipliziert, so erhält man folgende entsprechende Werte:

konst.$_{korr.}$	= 1,68	1,72	1,68	1,47	1,24

Man sieht also, dass in der That die Dissociationsisotherme nicht nur bis c = ca. 0,2 n., sondern erheblich weiter, nämlich bis etwa c = 1 n. den beobachteten Leitfähigkeiten unter Berücksichtigung der veränderlichen Ionenreibung gerecht wird, und dass erst bei noch höheren Konzentrationen die Aenderung des Lösungsmittels so gross wird, dass die durch die Konstante gemessene chemische Affininät, welche aus den Ionen die undissociierte Essigsäure herzustellen strebt, andere Werte annimmt, als sie im (nahezu) reinen Wasser besitzt. R. A.

beweglicheren, zweitens daraus, dass $ZnSO_4$ verhältnismässig weniger dissociiert ist und bei Ersatz von Teilen des Lösungswassers durch gleiche Volumina eines andern Stoffes die Dissociation der wenig dissociierten Elektrolyte bedeutend stärker herabgedrückt wird, als die der stark dissociierten [1]). Dagegen wird $ZnSO_4$ durch Weinsäure (Kurve VIII) verhältnismässig wenig beeinflusst; die molare Leitfähigkeitserniedrigung beträgt hier nur 6,9 im Durchschnitt, während die entsprechenden Werte für Alkohol und Essigsäure beim $ZnSO_4$ 21,6, bezw. 22,0 sind. Dies erklärt sich wohl daraus, dass sich im Gemisch eine Reaktion in folgendem Sinne abspielt:

$$Zn^{\cdot\cdot} + H_2C_4H_4O_6 \rightleftarrows 2\,H^{\cdot} + ZnC_4H_4O_6,$$

d. h. an Stelle der sehr wenig beweglichen $Zn^{\cdot\cdot}$-Ionen tritt eine äquivalente Menge der sehr schnell wandernden $H^{\cdot}$-Ionen; dadurch wird eine Erhöhung der Leitfähigkeit bewirkt, welche die aus allen drei genannten, im vorliegenden Fall wirksamen Einflüssen resultierende Leitfähigkeitserniedrigung zu einem bedeutenden Betrage aufhebt und so das Bild verwischt.

1) Siehe Arrhenius, Ostwalds Zeitschrift **9**, 487.

Es wurden ausserdem eine Anzahl von Gemischen fettsaurer Salze mit Fettsäuren untersucht, z. B. 0,0282 norm. Na-Valerianat + Essigsäure. In diesen Gemischen kommen der Einfluss der Ionenbeweglichkeit und (in meist viel höherem Grade) der isohydrische Einfluss in Betracht. Wird der letztere mit Hilfe der oben angegebenen Formel eliminiert, dann schliesst sich die Kurve der restierenden Leitfähigkeitserniedrigung, die jetzt nur noch den Einfluss der verringerten Ionenbeweglichkeit darstellt, ziemlich nahe in ihrem Gange der Kurve für das entsprechende $NaBr$-Essigsäuregemisch an, in welchem auch nur der letztgenannte Einfluss wirksam ist; die nicht erheblichen Abweichungen kann man aus Ungenauigkeiten in der Berechnung des isohydrischen Einflusses erklären. Auch hier lässt sich also eine ziemlich quantitative (mit der isohydrischen Theorie in Einklang stehende) Trennung der leitfähigkeitserniedrigenden Einflüsse durchführen.

Breslau, Chemisches Universitäts-Laboratorium, Abteilung für physikalische Chemie.

(Eingegangen: 28. Januar.)

PATENTNACHRICHTEN
für die elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Anmeldungen.

(Text und Abbildungen dieser Anmeldungen können im Patentamte eingesehen werden. Bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Datum der Auslage ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig. Auszüge aus diesen Anmeldungen können von den Abonnenten dieser Zeitschrift durch Vermittlung der Verlagsbuchhandlung bezogen werden.)

Ausgelegt am 27. Dezember 1901:

Didier, Varangéville Haute, Verfahren und Vorrichtung zur Trennung flüssiger und fester Stoffe, und zur Gewinnung der letzteren in reinem und trockenem Zustande. D. 11607 vom 4. 6. 01. Kl. 12d.

Schulz, Berlin, Sammlerelektrode aus einem wellenförmig zusammengesetzten Bleiblech, und Verfahren zur Herstellung derselben. Sch. 17047 vom 16. 3. 01. Kl. 21b.

Eppler, Berlin, Verfahren zur Herstellung von galvanoplastischen Metallauflagen auf Glas, Stein und dergl. Zusatz zur Anmeldung E. 7322. E. 7220 vom 20. 10. 00. Kl. 32b.

Am 2. Januar 1902:

Salzbergwerk Neu-Stassfurt, Neu-Stassfurt bei Stassfurt, Verfahren, Karnallit auf natürlicher Lagerstätte zu lösen. S. 14869 vom 7. 7. 00. Kl. 5b.

Cowper-Coles, Westminster, Antriebsvorrichtung für sich schnell drehende Kathoden. C. 9933 vom 13. 6. 01. Kl. 48a.

Paul, Aachen, Vorrichtung zum Galvanisieren kleiner Gegenstände. P. 11616 vom 30. 5. 00. Kl. 48a.

Am 6. Januar 1902:

Krupp, Grusonwerk, Magdeburg-Buckau, Verfahren zum Sortieren gemahlener Erze, namentlich Edelmetallerze, in einer Flüssigkeit mittels Luftstromes. K. 21247 vom 4. 2. 01. Kl. 1a.

Chemische Fabriken vormals Weiler-ter-Meer, Uerdingen, Verfahren zur Reduktion von Nitro-, Azoxy-, Azo- und Hydrazoverbindungen. C. 9245 vom 13. 8. 00. Kl. 12q.

Oelkers, Leutsch-Leipzig, Sammlerelektrode, bei welcher die von einem Leiter durchzogene Masseplatte von einem jalousieartig gestalteten Behälter umgeben ist. C. 3562 vom 23. 1. 01. Kl. 21b.

Hof, Witten, Verfahren zum Brikettieren von Erz, Mineral-, Gesteins-, Metallklein, Hochofenstaub, Schlackensand und dergl. H. 21594 vom 28. 1. 99. Kl. 40a.

Sörensen, Kopenhagen, Verfahren zum Löten von Aluminium. S. 14852 vom 12. 4. 01. Kl. 49f.

Am 9. Januar 1902:

Swan und Morris, In die Sockel der gewöhnlichen Glühlampen einsetzbarer Apparat zur Erzeugung von Ozon. S. 14972 vom 10. 5 01. Kl. 12i.

Simon, Bordeaux, Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Eisen, Mangan oder Ferromangan. S. 14303 vom 3. 12. 00. Kl. 18a.

C. Danilewsky, Tourchaninoff, A. Danilewski und de Timonoff, Petersburg, Verfahren zum galvanischen Metallisieren von Geweben, Leder und dergl. in ihrer ganzen Dicke. D. 11394 vom 20. 3. 01. Kl. 48a.

Am 13. Januar 1902:

Farbwerke, vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung eines haltbaren Hydrosulfitpräparates. F. 15203 vom 3. 7. 01. Kl. 12i.

Bock, Oberlössnitz bei Dresden, Verfahren zur Herstellung schwefelsaurer Thonerde von hoher Reinheit und leicht und klar löslicher krystallisierter Form. B. 28695 vom 23. 2. 01. Kl. 12m.

Boehringer & Söhne, Waldhof bei Mannheim, Reduktion aromatischer Nitrokörper zu Aminen. Zusatz zur Anmeldung Nr. 29262. B. 29761 vom 31. 7. 01. Kl. 129.

Zöpke, Berlin, Verfahren zur Herstellung von durch Einleiten von Sauerstoff oder Wasserstoff beständig regenerierbaren hohlen Elektroden. Z. 3039 vom 28. 6. 00. Kl. 21b.

Frasch, Hamilton, Verfahren zur elektrolytischen Metallgewinnung aus Erzen. F. 13612 vom 17. 12. 00. Kl. 40a.

The International Metal Extraction Company, Denver, Verfahren zur Gold- und Silbergewinnung durch Amalgamation. J. 6030 vom 7. 1. 01. Kl. 40a.

Zirner, Wien, Verfahren, Silbergegenständen ein holzartiges Aussehen zu geben. Z. 3332 vom 5. 8. 01. Kl. 48d.

Patenterteilungen:

Erteilt am 30. Dezember 1901.

Metallurgische Gesellschaft, A.-G., Frankfurt a. M., Magnetanordnung für die Scheidung schwach magnetischer Körper. Nr. 128304 vom 15. 8. 00 ab. Kl. 1b.

Wagener, Berlin, Vorrichtung zum Entfernen von Flugstaub aus Hochofengasen und anderen Gasen. Nr. 128359 vom 30. 4. 99 ab. Kl. 12e.

Jaubert, Paris, Verfahren zur Darstellung der Erdalkalisuperoxydhydrate. Nr. 128418 vom 7. 2. 01 ab. Kl. 12i.

Stassfurter chemische Fabrik vorm. Forster & Grüneberg, A.-G., Stassfurt, Verfahren zur Gewinnung von gereinigtem, geschmolzenem Cyanid. Nr. 128360 vom 19. 9. 00 ab. Kl. 12k.

Bainville, Nanterre, Sammlerelektrode, welche aus senkrechten, am oberen Ende an einem gemeinsamen Querstege befestigten Stäben mit massivem Kern und von diesem strahlenförmig ausgehenden Längslamellen besteht. Nr. 128377 vom 26. 4. 01 ab. Kl. 21b.

de Mare, Brüssel, Elektrolytischer Stromunterbrecher. Zusatz zu Patent Nr. 122295. Nr. 128392 vom 28. 12. 00 ab. Kl. 21g.

Gielow & Scherhag, Wien, Verfahren zum Färben von Glas. Nr. 128326 vom 27. 11. 00 ab. Kl. 22g.

Rieder, Leipzig, Verfahren zur elektrolytischen Verkittung von Schleifmaterial. Nr. 128448 vom 7. 12. 00 ab. Kl. 67a.

Passow, Blankenese, Verfahren zur Herstellung von Cement aus Hochofenschlacke. Nr. 128281 vom 20. 7. 00 ab. Kl. 80b.

Meurer, Charlottenburg, Verfahren zur Herstellung von Gegenständen aus granulierten Hochofenschlacke. Zusatz zu Patent Nr. 120281. Nr. 128310 vom 26. 5. 01 ab. Kl. 80b.

Lehmkuhl, Arnhem, Verfahren zur Reinigung von Diffusions- und Rübenrohsäften. Nr. 128443 vom 29. 11. 99 ab. Kl. 89c.

Am 6. Januar 1902:

A.-G. für Zinkindustrie, vorm. Grillo, Oberhausen, und Schröder, Düsseldorf, Verfahren zur Herstellung poröser Metallmassen für katalytische Prozesse. Nr. 128554 vom 2. 4. 01 ab. Kl. 12g.

Martin, Paris, Vorrichtung zur Ueberführung von Baryumnitrat in ein zur Fabrikation von Baryumdioxyd geeignetes Baryumoxyd. Nr. 128500 vom 30. 12. 00 ab. Kl. 12m.

Rousseau, Paris, Schmelzofen. Nr. 128579 vom 14. 6. 00 ab. Kl. 31a.

Tossiza, Paris, Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von reinem Kupfer aus unreinen Sulfatlösungen von Kupfererzen. Nr. 128486 vom 3. 3. 01 ab. Kl. 40a.

Brandhorst, Rybnikerhammer bei Rybnik (O.-S.), Verfahren zur Anreicherung von Schwefelmetallen, die mit kohlensauren Erdalkalien verwachsen oder vermengt sind. Nr. 128487 vom 30. 3. 99 ab. Kl. 40a.

The Sulfides Reduction (New Process), Limited, London, Verfahren zur Verarbeitung des unter Anwendung von Wasser aufgefangenen Flugstaubes aus Wind- oder Schachtöfen beim Schmelzen zink- oder bleihaltiger sulfidischer Erze. Nr. 128534 vom 13. 2. 00 ab. Kl. 40a.

Dorsemagen, Aachen, Verfahren zur Verarbeitung von zink- und kieselsäurehaltigen Stoffen. Nr. 128535 vom 25. 12. 00 ab. Kl. 40a.

Matthews & Davies, Selly Park, Kings Heath, Vorrichtung zum elektrolytischen Entzinnen von Weissblechabfällen und dergl., mit Vorwärtsbewegung des zu behandelnden Abfallmetalles durch das elektrolytische Bad. Nr. 128536 vom 31. 3. 01 ab. Kl. 40a.

— — — Kathodenträger für elektrolytische Zwecke. Nr. 128537 vom 31. 3. 01 ab. Kl. 40a.

Krauss & Pfaff, Riga, Verfahren zur Herstellung von Sammlerelektroden. Nr. 128512 vom 13. 6. 01 ab. Kl. 49i.

Am 13. Januar 1902:

de Haën, List, Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäure-Anhydrid nach dem Kontaktverfahren. Nr. 128616 vom 23. 3. 00 ab. Kl. 12i.

Jaubert, Paris, Verfahren zur Darstellung der Superoxyde der Erdalkali- und Erdmetalle. Nr. 128617 vom 4. 10. 00 ab. Kl. 12i.

The Coleman International Ship and Pile Coppering Comp., Boston, Verfahren zur Herstellung eines Schutzüberzuges auf Metallflächen. Nr. 128786 vom 29. 5. 01 ab. Kl. 22g.

Deloncle, Paris, Spiegel aus Glas mit Metallüberzug für optische Zwecke und Verfahren zu ihrer Darstellung. Nr. 128667 vom 2. 2. 01 ab. Kl. 32a.

Société anonyme de Commentry-Fourchambault et Decazeville, Paris, Verfahren, Draht und dergl. aus Nickel-Eisenlegierungen für das Einschmelzen in Glas geeignet zu machen. Nr. 128705 vom 3. 5. 00 ab. Kl. 32b.

England.

Zur Veröffentlichung zugelassene Patente.

(Gegen die Erteilung der untenstehenden Patente ist innerhalb zweier Monate vom Tage der Zulassung zur Veröffentlichung ab Einspruch zulässig. Das eingeklammerte Datum bezeichnet den Tag des Erscheinens der Patentschrift in Druck.)

Zur Veröffentlichung zugelassen am 11. September 1901 (28. 9. 01):

Smith (Hoepfner), Darstellung von Alkalisalzen und Nebenprodukten. Nr. 15873 von 1900.

Rawson und Littlefield, Darstellung von feuerbeständigen Steinen, Ofenbelag, Tiegeln und ähnlichem Material. Nr. 16004 von 1900.

Parker, Elektrischer Ofen. Nr. 18645 von 1900.

Willcox (Badische Anilin- und Soda-Fabrik), Verfahren zur Darstellung fester, haltbarer Hydrosulfite. Nr. 18852 von 1900.

Thrupp, Apparat zur Verflüssigung von Luft und Trennung von Sauerstoff. Nr. 18913 von 1900.

Szirmay und Kollerich, Verfahren zum Belegen von Metallwaren mit Zink. Nr. 19659 von 1900.

Paramore, Verfahren und Apparat zur Gewinnung, Behandlung uud Benutzung von Chlorgas. Nr. 2039 von 1901.

Schönmehl, Galvanische Batterie. Nr. 10951 von 1901.

Ferraris, Ofen zur Darstellung von Zink und anderen Metallen. Nr. 15831 von 1901.

Am 18. September 1901 (5. 10. 01):

Beesley und Judge, Verfahren und Apparat zur Darstellung von Metallcylindern, Nr. 14172 von 1900.

Johnson (Deutsche Gold- und Silberscheide-Anstalt), Darstellung von Cyanamid und seinen Verbindungen. Nr. 21819 von 1900.

Dieselben, Darstellung von Alkalicyaniden. Nr. 21820 von 1900.

Flanagan, Apparat zur Konzentration von Schwefelsäure. Nr. 3530 von 1901.

Elbers, Verfahren zur Behandlung von geschmolzener Hochofenschlacke. Nr. 8333 von 1901.

Thadden, Verfahren zur Darstellung von Aluminium und anderen Metallen. Nr. 13379 von 1901.

Lake (Betts), Apparat zur Reinigung von Metallen durch Elektrolyse. Nr. 14967 von 1901.

Am 25. September 1901 (12. 10. 01).

De Brito e Cunha, Verfahren und Apparat zur elektrolytischen Zersetzung von Alkalisalzlösungen. Nr. 16801 von 1900.

Maddison und Rhodes, Schmelzverfahren für Eisen und die dabei verwandten Substanzen. Nr. 16484 von 1900.

Naef, Verfahren zum Ausfällen von Natriumbicarbonat. Nr. 16973 von 1900.

Peard, Elektrisches Schmelzen. Nr. 19847 von 1900.

Noble und Merry, Elektrolytische Zelle. Nr. 20200 von 1900.

Ferraris, Behandlung von gemahlenen Erzen zur Trennung von Metallen, wie Blei, Zink, Kupfer, Eisen, Silber, Gold. Nr. 12349 von 1901.

Haas, Elektrolytischer Apparat. Nr. 14946 von 1901.

Urquhard (Weiler-ter-Meer), Verfahren zur Reduktion von Nitro-, Azoxy-, Azo- und Hydrazoverbindungen. Nr. 15706 von 1901.

Davies, Akkumulator. Nr. 16566 von 1901.

Am 2. Oktober 1901 (19. 10. 01):

Küttner, Akkumulator. Nr. 17190 von 1900.

Marsh, Verfahren zur Darstellung von Magnesia. Nr. 17888 von 1900.

Thomas, Apparat zum Belegen von Stahl und anderen Metallen mit Zinn oder anderen Metallen. Nr. 18844 von 1900.

Pescatore und Tudor Akkumulator Comp. Ltd., Akkumulator. Nr. 21233 von 1900.

Mc. Dermott und Elmore, Erzkonzentrator. Nr. 22968 von 1900.

Blockmoore, Reduktion von Metallen und Legierungen. Nr. 11933 von 1901.

Hill, Elektrischer Heizapparat für Wasser und andere Flüssigkeiten. Nr. 13947 von 1901.

Garrison, Verfahren zur Abscheidung von Verunreinigungen aus geschmolzenem Glase. Nr. 12933 von 1901.

Wilton, Behandlung und Nutzbarmachung von Schwefelwasserstoff und anderen Nebenprodukten der chemischen Industrie. Nr. 15468 von 1901.

Sörensen, Verfahren zur Vorbereitung von Aluminium für das Löten. Nr. 16864 von 1901.

Mactear, Elektrolytischer Apparat zur Produktion von Chlor und Alkali. Nr. 16874 von 1901.

Am 9. Oktober 1901 (26. 10. 01):

Michalowski, Darstellung von Nickel. Nr. 17569 von 1900.

Roudebush, Schmelzofen für pyritische und andere Erze. Nr. 18028 von 1900.

Boult (Tissier), Darstellung einer katalytischen Substanz zum Verdichten von Gas u. s. w. Nr. 18035 von 1900.

Yarnold, Apparat zur Behandlung von Gasen und Gasgemischen. Nr. 19393 von 1900.

Smith, Verfahren zur Reinigung von Acetylen und anderen Gasen. Nr. 20073 von 1900.

Justice (Talbot), Fabrikation von Eisen. Nr. 22408 von 1900.

Dietrich, Verfahren zur Darstellung von sehr kohlenstoffreichem Stahl. Nr. 11832 von 1901.

Demmler und Theobald, Verfahren zur Darstellung von Metallplatten und Apparat dafür. Nr. 11926 von 1900.

Nodon, Herstellung von Akkumulatorenplatten. Nr. 13300 von 1901.

Joly und Richardson, Verfahren zum Verflüssigen von Luft und anderen Gasen. Nr. 15511 von 1901.

James (Heilmann), Elektrode für Akkumulatoren. Nr. 15909 von 1901.

Am 16. Oktober 1901 (2. 11. 01):

Boult (Tissier), Thermo-elektrischer Generator. Nr. 18036 von 1900.

Gilmour, Apparat und Verfahren zur elektrolytischen Zersetzung von Alkalichloriden. Nr. 18397 von 1900.

Schneider, Verfahren zur elektrolytischen Oxydation der Chromsalze. Nr. 19029 von 1900.

Roselieb, Dellagana & Co., Verfahren und Vorrichtung zur galvanoplastischen Reproduktion von Hochreliefs. Nr. 19321 von 1900.

Duke, Extraktion von Gold aus Seewasser und anderen goldhaltigen Lösungen. Nr. 22389 von 1900.

Greenwood, Verfahren und Apparat zur Zersetzung von Alkalisalzen durch Elektrolyse. Nr. 22406 von 1900.

Am 23. Oktober 1901 (9. 11. 01):

Benthall, Tempern von Panzerplatten und anderen Stahlartikeln. Nr. 12752 von 1900.

Wynne und Borlasse, Apparat zur Trennung von Erzen, Schlacke und anderen Substanzen von verschiedenem spezifischen Gewicht. Nr. 18540 von 1900.

Seemann, Apparat und Verfahren zur Behandlung von Kupfererzen. Nr. 18864 von 1900.

Gibbs, Akkumulator. Nr. 19072 von 1900.

Marston, Herstellung und Verwendung von Stickstoff und Stickstoffoxyden aus atmosphärischer Luft. Nr. 19074 von 1900.

Besemfelder, Darstellung von Cyaniden aus ammoniakhaltigen Gemischen. Nr. 4323 von 1901.

Imray (Bronnert, Frémery und Urban), Verarbeitung von Celluloselösungen zu Fäden. Nr. 4303 von 1901.

Timar, Elektrischer Heizkörper. Nr. 9276 von 1901.

Ruthenburg, Verfahren und Apparat zur Agglomeration zerkleinerter Erze und Konzentrate und zur Reduktion von Metallen aus ihnen. Nr. 13867 von 1901.

Lessing, Zellen für Primärbatterieen. Nr. 17187 von 1901.

Crean, Darstellung von Eisen und seinen Legierungen. Nr. 17639 von 1901.

Am 30. Oktober 1901 (16. 11. 01):

Kirpatrick-Picard, Verfahren zur Behandlung von zinkhaltigen Schlacken und Nebenprodukten. Nr. 15166 von 1900.

Hinchley, Verfahren und Apparat zum Erhitzen oder Rösten von gepulverten Eisenverbindungen. Nr. 18669 von 1900.

Barton und Mc. Ghie, Verfahren zur Entzinkung von zinkhaltigem Entsilberungsblei. Nr. 19273 von 1900.

Boult (Goldschmidt), Darstellung von Stahl. Nr. 21552 von 1900.

British Power Traction und Lighting Co. Ltd. und Gibbs, Elektrischer Akkumulator. Nr. 23310 von 1900.

Mactear, Apparat zur Extraktion von Metallen und Mineralien aus Schwemmsand. Nr. 19150 von 1901.

Am 6. November 1901 (23. 11. 01):

Bradford, Verfahren zur Wiedergewinnung von Zinn aus Schlacken, Zinnstein oder anderen Nebenprodukten der Zinnerzschmelze oder Zinndarstellung. Nr. 19592 von 1900.

Simon, Darstellung von Eisen. Nr. 20513 von 1900.

Darby, Apparat zur Darstellung von Koks. Nr. 3586 von 1901.

Madden, Maschine zur Herstellung von Akkumulatorenplatten und für andere Zwecke. Nr. 12974 von 1901.

Pierce, Heizvorrichtung zum Erz- und Mineralienschmelzen. Nr. 17852 von 1901.

Manhardt, Verfahren zur Gewinnung einer Aluminiumlegierung. Nr. 19403 von 1901.

Am 13. November 1901 (30. 11. 01):

Graham, Verfahren zur Zersetzung von Erzen. Nr. 14291 von 1900.

De Vulitch und d'Orlowski, Verfahren und Apparat zur Erzeugung von Calciumcarbid. Nr. 21214 von 1900.

Vis, Reinigung von Salzsoole. Nr. 276 von 1901.

Bair, Galvanische Elemente und Batterieen. Nr. 294 von 1901.

Orchard und Fox, Reinigung und Sterilisierung von Wasser. Nr. 497 von 1901.

Imray (Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning), Kontaktverfahren zur Herstellung von Schwefelsäureanhydrid. Nr. 1385 von 1901.

Betts, Plattieren von Aluminium und seinen Legierungen. Nr. 10705 von 1901.

Tribelhorn, Elektroden für Akkumulatoren. Nr. 13048 von 1901.

Lloyd, Zubehör für Akkumulatoren. Nr. 15816, 15817 und 15819 von 1901.

Tribelhorn, Akkumulator. Nr. 16128 von 1901.

Scholl, Magnetischer Scheider. Nr. 18246 von 1901.

Overstrom, Erzkonzentrationstisch. Nr. 19044 von 1901.

Am 20. November 1901 (7. 12. 01):

Naef, Verfahren zur Behandlung von festen Stoffen mit Gasen speziell für katalytische Reaktionen. Nr. 18188 und 18191 von 1900.

—, Behandlung von Brennmaterial und Gewinnnng von Nebenprodukten. Nr. 18279 von 1900.

Irvin, Verfahren zur Extraktion von Kupfer nach der nassen Methode. Nr. 20702 von 1900.

Goldschmidt, Schweissverfahren. Nr. 20894 von 1900.

Custodis, Darstellung von Koks. Nr. 21641 von 1900.

Hoopkins, Verfahren zur Gewinnung von Zink. Nr. 22554 von 1900.

Boult (Gagedois), Bleichen von vegetabilischen Fasern und Geweben. Nr. 23110 von 1900.

Lorrain (Thomson), Behandlung von Flüssigkeiten, welche Kupfer oder andere fein verteilte Stoffe enthalten. Nr. 23811 von 1900.

Slater und Galloway, Apparat zur ökonomischen Behandlung goldhaltiger Stoffe. Nr. 788 von 1901.

Johnson (Société Paul Chapuy & Co.), Elektrische Batterieen. Nr. 2853 von 1901.

Spooner (Magnetic Ore Separating Co. Proprietary Ltd.), Verfahren zur magnetischen Trennung pulverisierter Erze, Sulfide u. s. w. von ihrer Gangart und voneinander. Nr. 18102 von 1901.

Henneberg und Pape, Verfahren zum elektrolytischen Niederschlagen und gleichzeitigen Amalgamieren von Metallen. Nr. 19068 von 1901.

Am 27. November 1901 (14. 12. 01):

Hardingham (Davey), Rotierender Ofen zum Calcinieren oder Rösten von Erz. Nr. 21388 von 1900.

Rawson und Littlefield, Darstellung von feuerfestem Material. Nr. 21483 von 1900.

Ayrton und Fithian, Akkumulator. Nr. 23543 von 1900.

Wolffenstein, Darstellung von Peroxyden. Nr. 754 von 1901.

Marks (Hannetelle-Chapuis), Konzentrationsapparat für Säuren, Salzlösungen u. s. w. Nr. 1393 von 1901.

De Mare, Elektrolytischer Unterbrecher. Nr. 4810 von 1901.

Rogers und Oswald, Verfahren zur Extraction und Gewinnung von Zink aus sulfidischen Erzen oder Tailings. Nr. 21097 von 1901.

Tribelhorn, Akkumulator. Nr. 21294 von 1901.

Aw 4. Dezember 1901 (21. 12. 01):

Auer von Welsbach, Akkumulator. Nr. 21566 von 1900.

Meygret, Akkumulator. Nr. 22019 von 1900.

Craig und Paterson, Verfahren zur Darstellung und Reinigung von kaustischem Alkali. Nr. 22121 von 1900.

Martin, Verfahren zur Darstellung von Baryumoxyd. Nr. 601 von 1901.

Pethybridge, Verfahren zur Behandlung tellurhaltiger Golderze. Nr. 1738 von 1901.

La Cour, Verfahren und Apparat zur Elektrolyse von Alkalichloriden mit Quecksilberkathode. Nr. 1783 von 1901.

Nibblett, Akkumulator. Nr. 1981 von 1901.

Johnson (Badische Anilin- und Soda-Fabrik), Darstellung von Schwefelsäureanhydrid. Nr. 1904 von 1901.

Nibblett, Akkumulator. Nr. 1981 von 1901.

Leconte & Co., Compagnie Electro-Sucrière, Herstellung von Reisstärke und stärkehaltigen Substanzen. Nr. 2294 von 1901.

Precht, Verfahren zur Darstellung von Kaliummagnesiumkarbonat. Nr. 2342 von 1901.

Siemens Brothers & Co. Ltd. (Siemens & Halske, A.-G.), Elektrolytische Polarisationszelle mit Aluminiumelektroden. Nr. 17480 von 1901.

Page, Verfahren zur Erzeugung organischer Peroxyde. Nr. 18733 von 1901.

Edison, Akkumulator. Nr. 20072 von 1901.

Radcliff, Apparat zur Erzeugung von brennbaren Gasen zum Calcinieren oder Rösten von Erzen und anderen Materialien. Nr. 21377 von 1901.

SPRECHSAAL.

Ueber Siliciumgehalt von Aluminium.

Haber und Geipert finden in ihrem abgeschiedenen Aluminium (vergl. die sehr interessante Arbeit über „Versuche über Aluminiumdarstellung" in Heft 1 und 2 dieses Jahrgangs) nur 0,034 % Si, obgleich sie nicht mit reinen Materialien gearbeitet haben, wie sie in der Technik verwendet werden. Nun enthielt die zur Verwendung kommende Thonerde bereits 0,18 % SiO_2, der künstliche Kryolith 0,2 % SiO (vergl. S. 6). Da aber die Anodenkohle auch nie frei von Si ist, so wird das zur Abscheidung gelangende Al auch noch durch diese an Si angereichert. Deswegen enthält das käufliche Aluminium im allgemeinen etwa $^1/_2$ % Si, auch oft darüber. Auffallenderweise ist das amerikanische Aluminium der Pittsburgh Reduction Co. zum Teil sehr rein und weist nur etwa 0,1 bis 0,2 % Si auf; in einzelnen Partieen dieser Firma ist sogar ein noch geringerer Gehalt an Si von mir konstatiert worden.

Die Bestimmung des Siliciums im Aluminium nach der von Moissan angegebenen und von Haber und Geipert adoptierten, in der Zeitschrift für Elektrochemie **8**, Heft 2, S. 33 (9. Januar 1902) beschriebenen Methode muss meines Erachtens einen zu niedrigen Gehalt an Silicium ergeben, da beim Auflösen von siliciumhaltigem Aluminium in Salzsäure nachweisbare Mengen von Siliciumwasserstoff entstehen, welche mit dem Wasserstoff entweichen und für die Bestimmung des Siliciums verloren gehen.

Dass sich beim Auflösen von siliciumhaltigem Aluminium in Salzsäure neben Wasserstoff Siliciumwasserstoff entwickelt, ist von Wöhler und von Buff bereits nachgewiesen worden, und sind darüber ausführliche Angaben in der Fachlitteratur erschienen. (Vergl. hierzu Gmelin-Kraut, Handbuch der anorganischen Chemie 1886, Bd. II, Teil I, S. 751 und 752.)

Um mich von der Richtigkeit dieser Angaben zu überzeugen, habe ich einige der auf S. 752 l. c. angegebenen Reaktionen mit dem aus Aluminium und Salzsäure entwickelten Wasserstoff angestellt.

Zu diesem Zwecke habe ich einen Kippschen Apparat mit Spänen von käuflichem Aluminium beschickt und diese mit chemisch reiner Salzsäure, 1,12 spez. Gew., gelöst. Das entwickelte Gas wurde durch konzentrierte Schwefelsäure gewaschen und durch eine, an einer Stelle zum Glühen erhitzte Glasröhre, wie sie zur Marshschen Arsenprüfung Verwendung finden, geleitet. Nach ganz kurzer Zeit bildete sich direkt über der erhitzten Stelle ein braungefärbter Beschlag von amorphem Silicium; die verengte Stelle der Röhre hinter der Lampe zeigte auch nach stundenlangem Durchleiten des Gases keinen Anflug; Arsen war also nicht zugegen. Beim Durchleiten des Gases durch eine wässerige Lösung von salpetersaurem Silber entstand sofort eine schwarze Ausscheidung, die nicht etwa von einem Gehalt des Gases an Schwefelwasserstoff herrührt, denn alkalische Bleilösung wurde beim Durchleiten des Gases nicht im geringsten gefärbt.

Um diesen Verlust an Silicium beim Auflösen des Aluminiums in Salzsäure zu vermeiden, ist es notwendig, die Auflösung beispielsweise bei Gegenwart von einem geringen Bromüberschuss vorzunehmen.

Essen a. Rh., 10. Februar 1902.

Hans Goldschmidt.

Wasserröhrenwiderstände.

Zu der Frage, warum wasserdurchflossene Röhren als Widerstände nicht in der Technik Eingang gefunden haben (vergl. Lorenz, diese Zeitschrift Nr. 4, S. 58), wird uns mitgeteilt, dass solche Widerstände schon 1894 in

Fig. 49.

der Chemischen Fabrik zu Fürfurt a. d. Lahn benutzt worden sind. Die damals dort aufgestellten Maschinen erregten sich erst bei 35 Volt. Sollten nun wenige Bäder, die je 3,5—3,8 Volt hatten, in Betrieb gesetzt werden, so musste Widerstand eingeschaltet werden, der starke Ströme vertragen konnte. Zu dem Zweck war an einer Wand ein Zickzack von eisernen Gasröhren angebracht, die unten, wie die Fig. 49 zeigt, ein Abflussrohr und einen Kontakt besassen, und so abgepasst waren, dass bei der normalen Stromstärke jede Windung so viel Spannung abdrosselte, wie ein Bad in normalem Betrieb. Das Wasser lief oben ein und durchströmte nur so viel Windungen, wie nötig waren, um 35 Volt zu erhalten. Im übrigen geht die Anordnung aus der Figur hervor. Ob die Widerstände dort noch gebraucht werden, ist mir nicht bekannt.

H. D.

Wasserröhrenwiderstände.

In der Bemerkung von R. Lorenz in Nr. 4, S. 58 sei noch nachgetragen, dass die Verwendung wasserdurchflossener Röhren als elektrische Widerstände vornehmlich deshalb vermieden werden dürfte, wie uns von befreundeter Seite mitgeteilt wird, weil dadurch die Gefahr von Erdschlüssen sehr nahe gelegt wird.

Red.

FRAGEKASTEN.

(Die einlaufenden Fragen werden anonym wiedergegeben. Die Antworten, anonym oder gezeichnet, sollen in der Regel nicht vor dem folgenden Hefte erscheinen, um einer allgemeinen Beteiligung dabei Zeit und Gelegenheit zu geben.)

Frage 11. Kann einer unserer Leser die Adresse einer Firma Namens „Tindal", früher in Oudshoorn, Holland, angeben, die den Betrieb eines Systemes für Wasserreinigung mittels elektrisch erzeugten Ozons hat?

Berichtigung

zum Fragekasten, Antwort 7 von F. W. Küster in Heft 7, Seite 113:

Zeile 7 der Antwort ist zu ergänzen: „die Konzentration der Flüssigkeit".

Red.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Hauptversammlung 1902.

Ausser den in Heft 7, Seite 116 mitgeteilten Vorträgen, die für die vom 8. bis 10. Mai in Würzburg stattfindende Hauptversammlung angemeldet sind, sind noch weiter gemeldet:

18. H. Ley-Würzburg: Elektrochemische Konstitutionsbestimmungen bei Silbersalzen.

19. K. Elbs-Giessen: Darstellungsverfahren des Ammonium-Plumbi-Chlorids.

20. H. J. van't Hoff-Rotterdam: Ueber Reinigung des Trinkwassers durch Ozon.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit, und zwar nach dem Auslande unter Kreuzband, nach dem Inlande ohne solches, wie bei Tageszeitungen. Die Nachlieferung fehlender Nummern ist deshalb im Inlande möglichst bald bei der Bestell-Postanstalt nachzusuchen, ebenso ist diese — wie auch die Geschäftsstelle — von Adressenänderungen zu benachrichtigen. Etwaige weitere Mitteilungen über fehlende Hefte, insbesondere vom Auslande, sind an die Geschäftsstelle zu richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 842. Glaser, Dr. Fritz, Karlsruhe, phys.-chem. Institut der Technischen Hochschule.

Berichtigung.

Heft 6, Seite 92, Spalte 2, Zeile 23 v. u. ist statt Dorastrasse Turnerstrasse zu lesen.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Herausgegeben von der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft,

unter Leitung von

Prof. Dr. R. ABEGG-Breslau.

Verlag von WILHELM KNAPP in Halle a. S.

Nr. 9. 27. Februar 1902. VIII. Jahrgang.

Die Zeitschrift für Elektrochemie erscheint wöchentlich einmal an jedem Donnerstag im monatlichen Umfang von etwa 6 Bogen. Das Abonnement kostet vierteljährlich Mk. 4,—. Für Mitglieder der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft kostenfrei. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post (Post-Zeitungs-Katalog Nr. 8485), sowie die Verlagsbuchhandlung von Wilhelm Knapp in Halle a. S., Mühlweg 19, entgegen; Inserate werden für die dreigespaltene Petitzeile mit 30 Pfg. berechnet. Bei Wiederholungen tritt Ermässigung ein.

Die Adresse der Redaktion für Manuskripte u. s. w. ist: Professor Dr. R. Abegg, Breslau, Kaiser Wilhelmstrasse 70. Alle **geschäftlichen Zusendungen** werden an Herrn Privatdozent Dr. H. Danneel, Aachen, Theresienstrasse 19, erbeten. Von Originalarbeiten werden, wenn andere Wünsche **auf den Manuskripten** oder **Korrekturbogen** nicht geäussert werden, den Herren Autoren 25 Sonderabdrücke zugestellt.

Inhalt des neunten Heftes.

Namen- und Sach-Register.

(Fortsetzung umseitig.)

Bei der Redaktion eingegangene Abhandlung:

A. Ludwig: Die Schmelzung der Kohle (Anfang 20. 2., Schluss 24. 2.).

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 9. 27. Februar 1902. VIII. Jahrgang.

ÜBER EINEN MODIFIZIERTEN MOISSANSCHEN SCHMELZOFEN.

Von Dr. *Louis Liebmann*.

Seit einer Reihe von Monaten habe ich einen modifizierten Moissanschen Schmelzofen ständig in Benutzung, und da derselbe — ganz abgesehen von den sehr geringen Anschaffungs- und Verschleisskosten — auch sonst gegenüber den meisten anderen ähnlichen Schmelzapparaten gewisse Vorteile hat, so glaube ich Fachgenossen auf meinen Ofen aufmerksam machen zu sollen, zumal derselbe sowohl zur Vorführung von Vorlesungsexperimenten als auch überhaupt zu Demonstrationszwecken ganz besonders geeignet ist. Zu Demonstrationszwecken schon deshalb, weil all' die durch den elektrischen Strom verursachten verschiedenen Erhitzungsarten sich sämtlich und leicht in diesem Ofen zeigen lassen, und weil ferner darin auch die mannigfaltigen thermischen Nutzanwendungen der elektrischen Erwärmung ohne weiteres und bequem ausführbar sind.

Im wesentlichen besteht der Ofen aus zweierlei Arten von Steinen, und zwar aus den Steinen *A* und den Steinen *a* (Fig. 50). Stein *A*[1]) ist aus bestem feuerfesten Material (Segerkegel 33) hergestellt, und zwar hat er die in der Skizze entsprechende Form, bezw. Dimensionen[2]).

Als Stein *a* lässt sich ganz gut jeder einigermaassen haltbare Hohlstein verwenden. Aus Zweckmässig- und Billigkeitsgründen habe ich zu meinen Versuchen fast ausschliesslich die sogen. Normalkabelsteine[3]) benutzt. Diese Kabelsteine besitzen die für derartige Versuchszwecke ganz besonders geeignete Vorrichtung, dass sie sich in der Mitte durch einen Meisselhieb leicht und tadellos in zwei gleiche Teile (Rinnen) spalten lassen. Derartige Rinnensteine dienten bei einer grossen Anzahl meiner Schmelzversuche als Ofeninneres. Namentlich bei Schmelzoperationen im Kleinen haben sich diese Rinnen ausserordentlich bewährt und als äusserst praktisch erwiesen. Stein *a* ist nicht

Fig. 50.

aus feuerfestem Material gearbeitet, aber dennoch reicht die Solidität des Steines hinlänglich für die meisten Schmelzversuche aus, zumal zweckmässig in jeder Rinne nur ein Experiment vorgenommen wird, ganz gleichgültig, ob man es mit Mischungen derselben Art oder es mit ganz neuen und anders gearteten Schmelzexperimenten zu thun hat. Eine Schmelzoperation, selbst von längerer Dauer, vertragen die Hildesheimer Kabelsteine auch ganz gut. Gewöhnlich springen dieselben erst beim Erkalten und bekommen auch erst nach Beendigung der Schmelzoperationen starke Risse[1]). Trotzdem also jeder Versuch einen halben Kabel-

1) Die Steine wurden auf meine Veranlassung und nach meinen Angaben von der Möncheberger Gewerkschaft in Kassel, und zwar in vorzüglicher Qualität angefertigt.

2) Der aus zwei gleichen Teilen bestehende Stein *A* kostet etwa 9 Mk. und wiegt ungefähr 175 kg.

Zweckmässig ist es, die Steine *A* etwas muldenförmig auslaufen zu lassen, und zwar deswegen, weil selbst bei grösseren Schmelzversuchen dadurch das Herausfliessen des Schmelzgutes aus dem Ofen unmöglich gemacht wird.

3) Die Normalkabelsteine werden als Spezialität von der Deutschen Normalkabelstein-Industrie in Hildesheim fabriziert.

1) Zweckmässig ist es, die Hildesheimer Hohlsteine vor Benutzung mässig anzuwärmen und vor der Beschickung eine dünne Schicht von Magnesiumoxyd in dieselben einzustreuen. Dadurch wird das Hineinfressen der Schmelze in die Rinne möglichst vermieden.

stein erfordert, ist dieser Verschleiss, geldlich betrachtet, doch nur ein sehr geringer und für derartige, an und für sich durch die hohen Stromkosten, teuere Versuche gar nicht in Betracht kommend. Es kosten nämlich 1000 Hildesheimer Kabelsteine[1]) 140 Mk.; das macht pro dass die Steine überall leicht und immer erhältlich sind.

Die Steine werden, wie aus Fig. 51 ersichtich ist, einfach entsprechend aufeinander gestellt und ergeben so ein zu allen elektrischen Schmelzungen geeigneten Apparat.

Fig. 51.
S Sicherungen. *A* Möncheberger Hohlsteine. *a* Normal-Kabelsteinrinnen. *W* Wasserwiderstand. *E* Eisenelektroden, bezw. Eisenbleche. *K* Kohlenelektroden. *k* Kohlenstäbchen. *Z* Zug. *H* Holzbrett. *EM* Elektrodenmagazin.

Versuch (eine Rinne = ½ Kabelstein), Fracht und sonstige Spesen eingerechnet, ungefähr 10 Pfg. an Steinverschleiss aus. Eine weitere Annehmlichkeit für Benutzung der Hildesheimer Normalkabelsteine besteht auch darin,

Wie aus der schematischen Darstellung hervorgeht, dient zur Regulierung der Stromstärke ein zu Starkstromzwecken allgebräuchlicher Wasserwiderstand *W*, und zwar kann ich die Angaben von F. Haber[1]) vollkommen be-

1) Ein ganzer Kabelstein wiegt etwa 6,4 kg.

1) F. Haber, Zeitschr. f. Elektrochemie **8**, 5.

stätigen, wonach sich die Regulierung des Stromes durch Senken, bezw. durch Nähern der beweglichen Tauchelektrode sehr leicht bis auf zehn Amp. erreichen lässt. Ich arbeite seit dem Jahr 1894 mit derartigen Wasserwiderständen, und die bequeme Handhabung derselben hat sich sowohl bei Anwendung von Gleichstrom, wie auch bei Anwendung von Wechselstrom als zweckmässig erwiesen.

Die Versuche wurden in meinem Schmelzofen mit städtischem Wechselstrom (120 Volt) ausgeführt; es mussten also durch den Wasserwiderstand etwa 60 Volt vernichtet werden. Gearbeitet wurde mit Stromstärken bis zu 250 Amp.

Fig. 51 zeigt die Anwendung des Schmelzofens bei sogen. Widerstandserhitzung, und zwar mit Hilfe des kleinen Kohlenstabes *k*. Es ist ohne weiteres ersichtlich, dass sich die Länge des kleinen Stabes *k* ganz nach dem Quantum der Beschickung bemessen lässt, und dass man in diesem Ofen ebenso gut jede andere der von Borchers[1]) angegebenen Erhitzungsarten zur Anwendung bringen kann; so lässt sich beispielsweise darin auch bequem das Mischgut selbst als Widerstand einschalten oder direkt mit dem Lichtbogen erhitzen, sei es, dass man denselben sich erst während des Schmelzvorganges bilden lässt, sei es, dass man überhaupt ohne Kohlenstäbchen arbeitet und also von Anfang an den Lichtbogen als Heizquelle benutzt.

Arbeitet man, wie in Fig. 51 ersichtlich, direkt in einem Möncheberger Hohlstein *A*, so empfiehlt es sich gleichfalls, den Boden desselben mit einer einige Millimeter hohen Schicht von Magnesiumoxyd zu bedecken, weil dadurch der Stein selbst kaum von der Schmelztemperatur, bezw. von dem Schmelzgut angegriffen wird. Derselbe kann dann noch häufig verwandt werden. Seit Beginn meiner Versuche mit diesem Ofen habe ich immer noch ein und dieselbe Möncheberger Rinne in Benutzung; dieselbe ist heute noch vollkommen brauchbar und fürs erste noch nicht auswechslungsbedürftig. In einer Möncheberger Rinne lassen sich etwa 15 kg Beschickung und selbst mehr auf einmal und mit Leichtigkeit verarbeiten[2]).

1) Borchers, Zeitschr. f. Elektrochemie 3, 190.

2) Ratsam ist es natürlich, derartige grosse Versuche nur im Freien oder nur in sehr gut ventilierten Räumen vorzunehmen.

Arbeitet man mit kleinen Mengen, so wählt man zweckmässig die Ofenanordnung entsprechend der Fig. 52.

Das zu schmelzende, bezw. zu verarbeitende Mischgut wird in eine Normalkabelsteinrinne gebracht, und darin wird geschmolzen. Die Fig. 52 zeigt auch wieder Widerstandserhitzung, aber es sind selbstverständlich ebenso gut auch

II

Fig. 52.

hier alle andern Erhitzungsarten des elektrischen Stromes möglich (Lichtbogen u. s. w.). Grössere Mengen lassen sich in diesen Rinnen auch ohne weiteres verarbeiten, indem man den Ofenraum

III

Fig. 53.

durch Anschieben einer zweiten, erforderlichen Falles auch einer dritten, Rinne vergrössert.

Fig. 53 zeigt die Anordnungen in einem ganzen Normalkabelstein, also dann, wenn im

IV

Fig. 54.

geschlossenen oder gar ganz abgedichteten Rohr, also unter Abschluss der Luft, gearbeitet werden muss. Es ist selbstverständlich, dass man auch hierzu sich jeder beliebigen elektrischen Erhitzungsmethode bedienen kann, und dass ferner sich statt eines Normalkabelsteines irgend eine andere Röhre, bezw. Tiegel verwenden lässt. So veranschaulicht Fig. 54 auch einen Versuch bei Anwendung eines Kohlencylinders. Es ist ratsam, zum äusseren Schutze desselben den Cylinder in einen Normalkabelstein hineinzuschieben.

Die Fig. 51 bis 54 geben nur einige Verwendungsarten meines modifizierten Moissanschen Schmelzapparates wieder. Die Reihe der Versuchsanordnungen lässt sich bequem und nach Erfordernis und Belieben zweckmässig weiter variieren. Ist beispielsweise ein Experiment in einer bestimmten Gasatmosphäre vorzunehmen (*N* u. s. w.), so benutzt man als Zuleitung vorteilhaft die Elektroden *K* selbst, indem man das Gas durch ausgehöhlte Dochtkohlen in die Beschickung direkt eintreten lässt.

Im wesentlichen und kurz zusammengefasst bestehen die Vorteile meines modifizierten Moissanschen Schmelzofens gegenüber ähnlichen elektrischen Oefen in folgenden Punkten:

1. Der Ofen ist jederzeit brauchbar und fertig und zu allen elektrischen Erhitzungsarten geeignet (Widerstands- und Lichtbogenheizung).

2. Der Ofen ist jederzeit und ohne weiteres zur Verarbeitung beliebig grosser Mengen geeignet, ganz gleichgültig, ob es sich um eine Beschickung von 20 g oder um eine solche von 15 kg, und selbst mehr handelt.

3. Der Ofen zeichnet sich durch grosse Wohlfeilheit aus; sowohl die Anschaffungs- als auch die Verschleisskosten spielen im Vergleich zu anderen Oefen gar keine Rolle[1]). Der Borchersche „Versuchsofen für sämtliche elektrische Erhitzungsarten“ [1]) stellt sich gleichfalls viel höher (laut Preisliste der Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt Frankfurt a. M. kostet der Borchers-Ofen 320 Mk.).

4. Je nach Erfordernis lässt sich sowohl im offenen als auch im geschlossenen Ofen, bezw. in bestimmter Gasatmosphäre arbeiten; für die meisten Zwecke genügt, um den Experimentator vor den schädlichen Licht-, Wärme- und Gaswirkungen zu schützen, das zeitweilige Auflegen eines zweiten Steinteiles; muss unter Abschluss der Luft gearbeitet werden, so schmilzt man, wie bereits angegeben, in einer Röhre oder in einem Tiegel.

5. Der Ofen gestattet ferner meist die genaue Beobachtung des Schmelz- und Reaktionsvorganges; ausserdem ist das Arbeiten in demselben ein äusserst reinliches, ja elegantes.

6. Ohne weiteres kann in ein und demselben Ofen mit beliebig grossen Stromstärken gearbeitet werden. Die ganze Anordnung und Konstruktion des Ofens lässt sowohl das Schmelzen bei 20 Amp. als auch bei 1000 Amp. zu.

Zum Schluss sei noch erwähnt, dass ich in meinem modifizierten Moissanschen Schmelzofen schon weit mehr als hundert Schmelzversuche ausgeführt habe, so wurden in demselben grössere und kleinere Quantitäten von Calciumcarbid, von hochprozentigem Ferrosilicium (50 bis 60 % *Si*), von hochprozentigem Kupfersilicium (30 bis 40 % *Si*), von Chrom, von Chromkupfer, von Molybdän, von Phosphorkupfer u. s. w. dargestellt. Bei allen diesen Versuchen hat sich der Ofen aufs beste bewährt.

Frankfurt a. M., 27. Januar 1902.

(Eingegangen: 1. Februar.)

1) Die Moissanschen Oefen stellen sich schon deswegen unverhältnismässig viel höher, weil der Moissan-Ofen in der Regel nur fünf Schmelzversuche aushält. Der ungebrannte Kalkstein spaltet sich zu leicht, der Ofen fällt alsbald auseinander und wird total unbrauchbar; auch lassen sich mit dem Moissanschen Ofen nur kleinere Versuche und nicht alle Erhitzungsarten durchführen.

1) Borchers, Zeitschr. f. Elektrochemie **4**, 523.

REPERTORIUM.

METALLE UND LEGIERUNGEN.

Vanadin, seine Extraktion und Verwendung. Von H. Procter Smith. Journ. of Chem. Ind. 1901, S. 1183. Die Versuche, welche neuerdings gemacht worden sind, metallisches Vanadin zu verschiedenen Zwecken zu benutzen, haben das Interesse für dieses Metall bedeutend angeregt. Es verdienen daher auch die Mitteilungen von Smith Beachtung, welche er in einem Vortrag vor einer Versammlung der Society of Chemical Industrie in Manchester über die Extraktion des Vanadins gemacht hat. Nach einigen Bemerkungen über die Geschichte, das Vorkommen und die Eigenschaften des Metalles verbreitet sich der Redner über den von ihm ausgearbeiteten Prozess der Vanadingewinnung. Hierbei hatte er in erster Linie beabsichtigt, eine Eisenvanadinlegierung zu erhalten. Das zu den Versuchen benutzte Erz

war ein Vanadinbleierz aus Spanien. Der Prozess zerfällt in zwei Teile:

1. Die Trennung des Erzes von Blei und die Herstellung einer Substanz, die Eisen und Vanadin in oxydischer Form enthält.

2. Die Reduktion des oxydischen Gemenges von Eisenoxyd und Vanadinoxyd.

Falls reines Vanadin hergestellt werden soll, so müssen Eisen und Vanadin vor der Reduktion getrennt werden. Die Hauptschwierigkeit bei der Herstellung von metallischem Vanadin und Ferrovanadin besteht in dem hohen Schmelzpunkt und der schweren Reduzierbarkeit dieses Metalles.

Das zu den Versuchen benutzte Erz hatte folgende Zusammensetzung:

PbO	34,15,
PbS	1,43,
V_2O_5	11,49,
Fe_2O_3	14,64,
SiO_2	35,67,
Mn_2O_3	0,77,
CaO	0,32,
ZnO	0,62,
CO_2	0,42,
MoO_3	Spuren,
Ag	$3^1/_5$ Unzen pro Tonne
	99,51.

Das Erz wird zerkleinert und mit Kalium- oder Natriumbisulfat geschmolzen. Hierzu kann ein Kessel, wie beim Pattinson-Entsilbern, benutzt werden, oder auch ein Flammofen mit gutem, hartem Sandherde. Als Bisulfat kann der Rückstand benutzt werden, welcher im Schwefelsäurebetriebe bei der Zersetzung von Chilisalpeter durch Schwefelsäure erhalten wird. Bei einem Erz von der angegebenen Zusammensetzung werden hiervon zwei Teile auf einen Teil Erz angewendet. Der Betrieb wird so geführt, dass man zuerst den erwähnten Rückstand im Ofen oder Kessel einschmilzt und dann erst das Erz zugiebt, welches so gut als möglich mit der Schmelze vermengt wird. Die Temperatur darf nicht zu hoch gehalten werden. Wenn die Zersetzung vorüber ist, lässt man die geschmolzene Masse aus dem Schmelzapparat in Formen fliessen. Der erkaltete Inhalt der Formen wird zerkleinert.

Das Auslaugen und die Herstellung des Eisen-Vanadinoxydes. Das zerkleinerte Material wird nun in starken Holzgefässen mit Wasser ausgelaugt, indem man metallisches Eisen zugiebt und Wasserdampf einleitet zur Erhitzung der Flüssigkeit. Das Eisen wird zugegeben, um die Vanadinsäure, falls sie zugegen ist, in Vanadinoxyd überzuführen. Man erhält eine Lösung von Vanadiumsulfat, Eisensulfat, Natriumsulfat und wenig Mangansulfat, während Bleisulfat und Kieselsäure zusammen mit etwas unzersetztem Erz zurückbleiben. Man lässt den Niederschlag sich absetzen, hebert ab und fällt aus der Lösung Eisen und Vanadin durch Natriumhydroxyd als Hydrate aus. Dieser Niederschlag wird in einer Filterpresse von der Flüssigkeit getrennt und ausgewaschen. Die Filterkuchen haben nach dem Trocknen folgende Zusammensetzung:

V_2O_5	18 %,
Fe_2O_3	17,5 %,
SiO_2	1,4 „
Feuchtigkeit	3,2 „

Die Reduktion. Das so gewonnene Material kann nun auf verschiedene Art reduziert werden:

1. Im elektrischen Ofen durch Kohle und Aluminium.

2. Durch fein verteiltes Aluminium nach Goldschmidt.

Die Reduktion im elektrischen Ofen wird mit Lichtbogenerhitzung ausgeführt. Das Gemenge von Oxyd und Reduktionsmittel wird in einen Graphittiegel eingetragen, welcher mit dem negativen Pol verbunden ist, während die positive Kohlenelektrode in den Tiegel hineingehängt wird. Die Reduktion und das Einschmelzen erfolgt schnell. Wenn das Material eingeschmolzen ist, so wird Aluminium zugegeben, während man anfangs gepulverte Holzkohle zur Reduktion benutzte. Es entsteht eine starke Reaktion. Die Reduktion wird vervollständigt und die ganze Schmelze durchwühlt. Diese Zugabe von Aluminium ist besonders nötig, wenn noch viel Natriumsalz in oxydischem Gemisch war. Wenn die Reaktion vorüber ist, unterbricht man die Erhitzung und lässt abkühlen. Ein günstiges Reduktionsgemisch ist folgendes:

Getrocknetes Oxyd	8 Teile,
gepulverte Holzkohle	2 „
Aluminium in Stücken	1 Teil.

Man erhält bei der Reduktion einen Regulus, welcher einen körnigen Bruch hat und spröde ist. Die Zusammensetzung ist ungefähr folgende:

Vanadin	16 %,
Eisen	70 „
Silicium	2 „
Aluminiumcarbid u. s. w.	12 „

Bei der Reduktion durch fein verteiltes Aluminium wurde ein Material benutzt, das folgendermassen zusammengesetzt war:

V_2O_5	16,6 %,
Fe_2O_3	58,2 „
SiO_2	1,0 „
Feuchtigkeit	5,6 „
Natriumsalze	18,2 „

Die Reduktion wurde so ausgeführt, dass man die Reaktion in einem Tiegel mit einem

Teil des Gemenges von Oxyd und Aluminium einleitete und dann das Reduktionsgemisch durch eine mechanische Einrichtung regelmässig zufliessen liess.

Es wurde ein Regulus erhalten, welcher spröde und leicht zu zerbrechen war. Die Zusammensetzung desselben war:

Vanadin	14,9 %,
Eisen	58,1 „
Aluminium	26,0 „
Silicium	1,3 „

Bei der Reduktion wurden auf 15 Teile Oxydgemisch $4^1/_2$ Teile Aluminium genommen.

Was nun die Verwendung der erhaltenen Legierung anbetrifft, so lässt sich dieselbe gut bei der Stahlfabrikation gebrauchen, ebenso wie Ferronickel und Ferrochrom u. s. w. Nach Versuchen von Professor Arnold in Sheffield soll Vanadin die Festigkeit des Stahles erheblich erhöhen und verleiht demselben nach dem Ausglühen eine grössere Dehnbarkeit. Vanadinstahl ist besonders hart, wenn er gehärtet wird, und anderseits wieder sehr weich, wenn er ausgeglüht wird. Demnach könnte Vanadin gute Dienste leisten bei Herstellung von Panzerplatten und dergleichen Fabrikaten.

Zum Schluss giebt Smith noch einige beachtenswerte Angaben über die Analyse von Vanadinerzen und Vanadinlegierungen.

v. K.

Ueber die Darstellung des Baryums. Guntz. Compt. rend. **133**, 872—874 (1901). Matthiesen, Frey, Maquenne und Borchers haben Baryum elektrolytisch dargestellt, während Limbs und Béla de Lengyel es aus dem *Ba*-Amalgam nicht gewinnen konnten. Verfasser schreibt die Misserfolge einer mangelhaften Destillation zu. Erhitzt man das Amalgam zu schnell, so beginnt es zu kochen, und das Baryum verflüchtigt sich mit dem Quecksilber. Verfasser stellte sich zunächst durch Elektrolyse einer gesättigten Baryumchlorid-Lösung mit Quecksilberkathode und Platiniridium-Anode mehrere Kilogramm dreiprozentiges Amalgam her. Das Amalgam wurde in ein Eisengefäss und dieses in ein Porzellangefäss von 5 cm Weite und 30 cm Länge gebracht. Das Porzellanrohr wurde in Thonerde und Magnesia gebettet, in welchem eine Platinspirale verlief, die sich elektrisch erhitzen liess. Nun wurde ganz langsam auf 600° erwärmt (die Anwärmung dauerte durch drei Stunden), wobei sich das Quecksilber langsam verflüchtigte bis zu einem geschmolzenen Amalgam; bei weiterer langsamer Erwärmung bis 850° bleibt ein Amalgam von 90 bis 100 Baryum. Erwärmt man bis 1150°, so kocht der Regulus und das Baryum verdampft; dies ist der Grund, dass es früher nicht gelungen ist, das Baryum quecksilberfrei zu bekommen. Um das Verdampfen des Baryums zu vermeiden, hält man es längere Zeit auf 1000°, wodurch sich ein quecksilberfreies Baryum erhalten lässt. Das Baryum schmilzt weit unter 1000°, bei schwacher Rotglut, bei lebhafter Rotglut verdampft es schnell. Analysen ergaben 97,7 bis 97,9% *Ba*, kein *Hg*, der Rest war Sauerstoff, der daher rührt, dass sich das erkaltete Baryum bei dem Herausmeisseln aus dem Eisenschiffchen leicht entzündet. Das Metall ist weich wie Blei, auf der Schnittfläche weiss wie Silber. Wirft man es in geschmolzenes Baryumchlorid bei Rotglut, so steigt es an die Oberfläche und verbrennt schnell mit grüner Flamme. Es zersetzt sehr stark Wasser, auch ziemlich stark absoluten Alkohol, selbst eine alkoholische Barytlösung. H. D.

Vorläufige Mitteilung über die Darstellung von Baryum. E. Stansfield. Chem. News **85**, 19—20 (1902). Verfasser versuchte verschiedene Methoden. Aus Amalgam konnte er durch Destillation im Vacuum kein Baryum gewinnen; inzwischen ist Baryum aus Amalgam von Guntz hergestellt (siehe voriges Referat). Durch Erhitzung einer Mischung von Zink, Natrium und Baryumchlorid erhielt er eine Zinkbaryumlegierung von 12% *Ba*, doch liess sich das Zink nicht abdestillieren, wahrscheinlich, weil das Baryum mit destillierte. Verfasser glaubte, dass der hohe Schmelzpunkt des Baryummetalles an den Misserfolgen Anteil habe, und er versuchte es nun mit höheren Temperaturen, durch Anzünden eines Gemisches von Barymsuperoxyd und Aluminium mittels eines elektrisch glühenden Aluminiumdrahtes. Die Reagentien wurden sorgfältig getrocknet und der Versuch im luftverdünnten Raum angestellt. Er erhielt kein Baryum, aber Legierungen von Aluminium und Baryum bis zu 60% *Ba*. Mit Magnesium verlief der analoge Versuch zu heftig. Verfasser kündigt weitere Versuche über die Elektrolyse von Baryumverbindungen an. H. D.

Ueber das metallische Strontium und sein Hydrid. Guntz. Comp. rend. **133**, 1209 bis 1210 (1901). Verfasser macht eine vorläufige Mitteilung, dass er das Strontium auf genau dieselbe Art isoliert habe, wie das Baryum, durch langsames Erwärmen in einem Eisenschiffchen. Das Amalgam verliert sein Quecksilber schwerer als das Baryumamalgam. Er gelangte schliesslich zu einer metallischen Schmelze, die nur noch Spuren von Quecksilber enthielt, also zu Strontium. Das Amalgam nimmt sehr leicht Wasserstoff unter Bildung von SrH_2 auf, dann lässt sich das Quecksilber schwer herausdestillieren, selbst nicht bei 1200°, wo das Baryumamalgam sich schon gänzlich

verflüchtigt. Das Strontium ist dem Baryum sehr ähnlich, löst sich aber nicht so leicht in flüssigem Ammoniak. H. D.

Ein von Albert J. Irwin konstruierter Apparat **zur kontinuierlichen Cyanidlaugerei** wird in der Electr. World **39**, 32 (1902) beschrieben. Derselbe stellt eine Serie flacher Gefässe dar. Mit Hilfe einer Transportvorrichtung wird das Erz von einem zum andern transportiert. Das erste Gefäss enthält eine Lösung von Aetznatron. Indem das Erz dasselbe passiert, wird die Säure neutralisiert und das Erz zum Auslaugen vorbereitet. Das letzte Gefäss hat ein Filter, durch welches die erschöpfte Lauge abgezogen wird. In den dazwischen liegenden Gefässen soll die Extraktion durch Cyanidlauge mit Hilfe des elektrischen Stromes erfolgen, wie es ähnliche Apparate anderer Erfinder auch bezwecken. Das Neue soll hier in der Detailkonstruktion bestehen. Die Transportvorrichtung wird hier im Cyanidgefäss selbst zur Anode des Stromkreises gemacht. v. K.

Ueber den Zustand des Siliciums im Gusseisen und die Eisensilicide von schwachem Gehalt. G. Lebeau. Comp. rend. **133**, 1008 bis 1010 (1901). Da Silicium weder von Salpetersäure noch von Kupferchlorid aufgelöst wird, diese Lösungsmittel aber siliciumhaltiges Gusseisen völlig auflösen, kann das Silium nicht als solches in dem Eisen existieren, sondern nur in Form einer Eisensiliciumverbindung. Anderseits giebt es keine Eisensiliciumverbindungen, die weniger Silicium enthalten, als der Form $SiFe_2$ entspricht, sondern es werden bei der Darstellung im elektrischen Ofen nur Verbindungen der Formel $SiFe_2$, $SiFe$ und Si_2Fe erhalten. Si_2Fe bildet sich nur bei grossem Siliciumüberschuss, kommt also nicht in Frage, $SiFe$ dissociiert ebenfalls sehr leicht; wenn man es z. B. mit Silber zusammenschmilzt, so findet man in der Schmelze nachher nur Fe_2Si und Si ($SiFe$ ist unmagnetisch, $SiFe_2$ stark magnetisch):

$$2\,SiFe = SiFe_2 + Si,$$

es kann also in siliciumarmem Gusseisen ebenfalls nicht vorhanden sein. Das Silicium kann in dem Eisen also nur als Fe_2Si existieren, welches, in anderen Metallen gelöst, nicht zerfällt. Nun ist aber das im elektrischen Ofen gewonnene krystallisierte Fe_2Si nicht angreifbar durch genannte Reagentien, wohl aber wenn es fein zerrieben ist. Man findet nicht, wie bei anderen Mischungen, mikroskopische Einlagerungen im Eisen. Verfasser schliesst daraus, dass dies Fe_2Si sehr leicht löslich ist im Eisen, so dass es in so fein verteiltem Zustande vorhanden ist, dass es bei der Auflösung des Eisens mit gelöst wird. H. D.

Ueber vollständige Gefrierpunktskurven binärer Metalllegierungen. A. W. Kapp. Ann. d. Phys. (4) **6**, 754—773 (1901). Verfasser fand durch Gefrierpunktsversuche folgende eutektische Mischungen:

SnBi	bei	56 %	*Bi*
PbBi	„	57 „	*Bi*
CdBi	„	60 „	*Bi*
CdSn	„	70 „	*Sn*
PbSn	„	66 „	*Sn*
PbCd	„	16 „	*Pb.*

H. D.

Ueber die elektrischen Eigenschaften der Legierungen von Kupfer und Kobalt von G. Reichardt. Ann. d. Phys. (4) **6**, 832—855 (1901). Der spezifische Widerstand des Kupfers ist 1,672 in Mikrohm bei 20°, steigt bei Zusatz von Kobalt schnell bis 10 bei etwa 6,8 % *Co*, dann langsamer bis 16,5 bei 8 % *Co*, schnell auf etwa 24 bei 90 %, durchläuft dann ein Maximum, um sehr schnell auf den Wert 9,73 für reines Kobalt zu fallen. Der Temperaturkoëffizient sinkt von dem Wert 0,0043 für reines Kupfer auf 0,00077 für einen Zusatz von 3 % *Co*, steigt langsam auf 0,00167 für 90 % *Co* um dann schnell auf den Wert für reines $Co = 0{,}0326$ zu steigen. Die Thermokraft von Kupfer gegen Kobalt ist $E = 23{,}24\,t + 0{,}0413\,t^2$ (t Temperaturunterschied). Durch Zusatz von Kupfer zum Kobalt sinkt die Thermokraft gegen reines Kupfer schnell, erlangt bei etwa 90 % *Co* ein Minimum, steigt langsam bis zu einem Maximum bei etwa 3 % *Co*. Bei 4,1 % *Co* lautet die Gleichung $E = 31{,}03\,t + 0{,}00208\,t^2$. Kupfer gegen Nickel gehorcht der Formel $E = 26{,}10\,t + 0{,}00821\,t^2$ und Kupfer gegen Konstantan $E = 37{,}07\,t + 0{,}03428\,t^2$. H. D.

STRAHLENDE ENERGIE.

Das Problem der **Photographie in natürlichen Farben** ist durch eine neue Arbeit von Dr. Neuhauss seiner Lösung einen grossen Schritt näher gebracht. Nach der Theorie von Wiener wirkt auf einen lichtempfindlichen Stoff jede Wellenlänge des Lichtes so lange chemisch verändernd ein, bis der Stoff, falls er dessen fähig ist, die Farbe des bestrahlenden Lichtes angenommen hat, so dass er es nunmehr in derselben Farbe reflektiert. Es handelte sich nur darum, lichtempfindliche Farbstoffe zu finden, die in praktikabeln Zeiten auf die Belichtung reagieren, und aus diesen die richtige Farbstoffmischung zu gewinnen, welche zur

Wiedergabe aller Farben sich eignet. Die Beobachtung, dass das Ausbleichen der Farbstoffe durch Licht eine Oxydation ist, regte zu dem sehr erfolgreichen Versuch an, die Farbstoffmischung durch Zusatz von Hydroperoxyd zu sensibilisieren. Farbstoffmischungen, die durch Licht allein in 1 bis 3 Stunden bunte Bilder gaben, lieferten solche nach Sensibilisieren in Gelatine mit H_2O_2 unter Glasplatte in etwa 5 Minuten. Die Bilder sind durch Kupfersalzlösungen fixierbar. Die ausgezeichneten Versuche sind zugleich eine glänzende Bestätigung der Wienerschen Theorie und seiner Prognose für die Durchführung der Farbenphotographie in „Körperfarben". Wegen der photographisch interessanten Einzelheiten sei auf das Original (Phot. Rundschau 1902, Januarheft) verwiesen; das Obige mitzuteilen, glaubten wir dem allgemeinen Interesse der Sache schuldig zu sein. R. A.

Arthur Wehnelt, **Strom- und Spannungsmessungen an Kathoden in Entladungsröhren.** (Erlanger Habilitationsschrift. 50 Seiten.) Die komplizierten Strom- und Spannungsverhältnisse in Entladungsröhren sind bisher meistens nur mit Berücksichtigung des Gesamtstromes, resp. des mittleren Potentialgefälles für den ganzen Röhrenquerschnitt gemessen worden. Verf. stellte sich die Aufgabe, die bisherigen Messungen dadurch zu ergänzen, dass er für eine Reihe von Fällen die Verteilung des Stromes, resp. des Potentialgefälles über den Röhrenquerschnitt bestimmte, und zwar zunächst in der Nähe der Kathode. Hierbei zeigte sich, dass ganz entsprechend der direkt sichtbaren, ungleichmässigen Verteilung der Lichthaut auf der Kathode auch die Stromdichte verschieden war. Die Art der Verteilung hängt in ziemlich komplizierter Weise vom Gasdruck und der Form, resp. dem Material der Kathode ab. Bei eben ganz bedeckter Kathode war die Stromverteilung gleichmässig; bei weiterer Druckerniedrigung zog sich der Strom immer mehr in die Mitte der Kathode. Bei gleichzeitiger Anwendung symmetrisch gelegener Kathoden aus verschiedenem Material ist der Strom stets stärker für diejenige, die das kleinere Potentialgefälle besitzt. Entsprechend der ungleichmässigen Verteilung des Stromes war auch das Potentialgefälle an verschiedenen Punkten des Querschnittes verschieden, und zwar im allgemeinen am kleinsten, wo der Strom am grössten war. Durch einen genäherten Magneten wurden die Niveauflächen in eigentümlicher Weise verzerrt. Die Krümmung der Niveauflächen an der Kathode bewirkt auch die Divergenz der von der Kathode ausgehenden Kathodenstrahlen. Die bisherigen Rechnungen über die Verteilung der freien Elektrizität in Entladungsröhren, bei denen die ungleichmässige Verteilung nicht berücksichtigt ist, bedürfen infolge der obigen Resultate einer Korrektion. W. Kaufmann.

Ueber den vermuteten Einfluss elektromagnetischer Wellen auf die elektrische Leitfähigkeit des Selens. Von A. Masini. Il nuovo Cimento [V] 1, 358—360 (1901). Entgegen den Behauptungen von B. Agostini (Il nuovo Cimento [VIII] 4, 81) wird der Beweis zu führen versucht, dass der Einfluss elektromagnetischer Wellen auf die Leitfähigkeit des krystallinischen Selens experimentell nachgewiesen werden könnte. Der Versuch zeigte, dass ein solcher merklicher Einfluss nicht existiert. Die elektromagnetischen Wellen wurden mit einer grossen Holtzschen Influenzmaschine und einem Righischen Radiator erzeugt. Die Reinheit des verwendeten Selenpräparates wurde durch Parallelversuche über die Beeinflussung der Leitfähigkeit durch Beleuchtung nachgewiesen. O. Sackur.

LITTERATURÜBERSICHT.

(B. f.) = Besprechung folgt.

Wissenschaftliche Elektrochemie.

Zeitschr. f. physik. Chemie **39**, 513—596. P. Walden und M. Centnerszwer. Flüssiges Schwefeldioxyd als Lösungsmittel. (B. f.)

Zeitschr. f. physik. Chemie **39**, 597—612 (1902). G. Bodländer und R. Fittig. Das Verhalten von Molekularverbindungen bei der Auflösung. (B. f.)

Zeitschr. f. physik. Chem. **39**, 613—629 (1902). W. Hittorf. Bemerkungen über die Bestimmungen der Ueberführungszahlen der Ionen während der Elektrolyse ihrer Lösungen. Das Verhalten der Diaphragmen bei derselben. Aus dem Jubelband des Archives Néerlandaises, Professor Dr. Bosscha zum 70. Geburtstag gewidmet. Vergl. S. 25. (B. f.)

Münchener Med. Wochenschr. Nr. 36, 37 u. 38. Th. Paul und O. Sarvey. Experimentaluntersuchungen über Händedesinfektion. 7. Abhandlung. Bakteriologische Prüfung der Hände nach vorausgegangener Desinfektion mit Quecksilberverbindungen, mit besonderer Berücksichtigung der modernen physikalisch-chemischen Theorieen. Da bei den anorganischen Desinfektionsmitteln im allgemeinen die Metallionen die für Bakterien giftigen Wirkungen haben, so werden die Mittel, z. B. Sublimat, um so stärker

wirken, je mehr sie dissociiert sind. Es wird also in Wasser gelöstes Sublimat kräftiger wirken, als in Aethylalkohol gelöstes, weil es in ersterem stärker dissociiert ist. Als zweite Bedingung für das Lösungsmittel kommt für die Hände-Desinfektion noch die Fähigkeit, Fett zu lösen, in Betracht, da nur nach Fortlösung der Fettschichten ein tieferes Eindringen der desinficierenden Flüssigkeit in die Haut möglich ist. In dieser Beziehung wirkt Aethylalkohol besser als Wasser. Verff. suchten nun nach einem Lösungsmittel, welches leicht Fett löst und zugleich stärkere Dissociationskraft besitzt als Aethylalkohol. Aceton löst leichter Fett als Aethylalkohol und hat etwa dieselbe dissociierende Kraft; Methylalkohol löst Fett ein wenig leichter als Aethylalkohol, hat aber eine stärkere dissociierende Kraft. Wenn auch mit beiden Lösungsmitteln mit Sublimat keine absolute Keimfreiheit der Hände erreicht wurde, so deuten doch die Versuche darauf hin, dass sich die theoretischen Erwägungen für die Wahl des Lösungsmittels bewähren. H. D.

Comptes rendus **134**, 136—142 (1902). H. Moissan. Sur quelques propriétés de la chaux en fusion. (B. f.)

Comptes rendus **133**, 927—929 (1901). H. Bargard, Sur le décharge disruptive dans les électrolytes. Verf. beschreibt eine Methode, in gut leitenden Flüssigkeiten mit verhältnismässig kleinen Ladungen Funken zu erzeugen. Da die angeführten Beispiele kein elektrochemisches Interesse weiter haben, so kann eine eingehendere Besprechung, die S. 18 angekündigt wurde, unterbleiben. H. D.

Comptes rendus **133**, 1295—1299 (1901). H. Bordier und Lecomte. Action des courants de haute fréquence (application direct sur les animaux) und d'Arsonval, Remarques au sujet de la communication des messieurs Bordier et Lecomte. Es ist wohl die Behauptung aufgestellt worden, dass Wechselströme von hoher Wechselzahl deshalb nicht fühlbar sind, weil sie nur an der Oberfläche verlaufen und nicht in die Zellen eindringen. Bordier und Lecomte haben Menschen, Kaninchen, Meerschweinchen und Ratten mit solchen Wechselströmen misshandelt und gefunden, dass sie um so empfindlicher waren, d. h. um so eher starben, je kleiner ihr Querschnitt war, woraus der Schluss zu ziehen ist, dass die Ströme doch durch die Zellen gehen. So starb ein Hase bei 300 Milli-Ampère, ein Mensch nicht. Bei 500 Milli-Ampère starben Kaninchen nach 15 Minuten, ein Meerschweinchen nach 7 Minuten, eine 155 g schwere Ratte schon nach 40 Sekunden. d'Arsonval bemerkt dazu, dass er schon früher ähnliche Versuche gemacht habe; die Versuche seien aber nur dann einwandsfrei, wenn jede Wirkung auf die Nerven, jede Muskelkontraktion und jede anomale Temperaturerhöhung vermieden werde. — Die Verff. scheinen die Arbeiten von Nernst und Nernst & Zeynek nicht zu kennen, die die Abhängigkeit der Empfindung von der Wechselzahl durch eine Gleichung ausdrückten und dieselbe experimentell prüften. Da die Arbeit nicht leicht zugänglich ist, seien die Verff. auf das eingehende Referat im Jahrbuch der Elektrochemie **6**, S. 26 verwiesen. H. D.

Elektrochem. Zeitschr. **8**, 239—244 (1902). J. Möller. Ueber die elektrolytische Reduktion aromatischer und fetter Nitrokörper. Verf. bespricht die Arbeiten von Elbs, Gattermann, Haber, Häussermann und Löb, und giebt eine tabellarische Uebersicht über die Ausgangs- und Endprodukte.

Journ. of physic. Chemistry **5**, 643—655 (1901). F. K. Cameron und A. Seidell, Solubility of Gypsum in aqueous solutions of certain electrolytes. (B. f.)

Verein Deutscher Chemiker; Sitzungsbericht, Darmstadt, am 15. Februar 1901 (Zeitschr. f. angew. Chemie 1902, 142). J. Messner. Ueber Indikatoren. Verf. bespricht die Indikatorentheorie vom Standpunkt der neueren Theorieen der Lösungen. (Vergl. Nernst, Theoretische Chemie, S. 489, 3. Aufl.) Er empfiehlt im Anschluss daran, die Studierenden hauptsächlich auf den Gebrauch von Phenolphtaleïn und Methylorange einzuüben, da die anderen Indikatoren nur in seltenen Fällen nötig würden. H. D.

Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **35**, 351—358 (1902). R. Schenck. Ueber den roten Phosphor. Verf. sucht die Streitfrage, ob der rote Phosphor ein Polymerisationsprodukt des weissen ist, oder ob Polymorphie vorliegt, durch die Messung der Geschwindigkeit der Umwandlung zu entscheiden. Der weisse Phosphor wurde in Phosphortribromid gelöst, und die Umwandlung, die bis zu einem Gleichgewicht verläuft, messend verfolgt. Liegt Polymorphie vor, so ist die Umwandlungsreaktion unimolekular und muss der Gleichung

$$-\frac{dC}{dt} = k \cdot C, \text{ oder integriert } k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}$$

gehorchen (k Konstante, C Konzentration des weissen Phosphors). Liegt dagegen Polymerisation vor, so gilt die Gleichung

$$-\frac{dC}{dt} = k \cdot C^n,$$

oder integriert $$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{C^{n-1}} - \frac{1}{C_0^{\,n-1}} \right).$$

Aus der Konstanz von k kann man auf die Anzahl Moleküle weissen Phosphors schliessen, die sich an der Reaktion beteiligen. Es ergab sich Konstanz für $n = 2$, so dass auf die Umwandlung $2 P_4 = P_8$ zu schliessen ist. Verf. glaubt jedoch, dass die gemessene Reaktion zwar diese ist, dass aber mit grosser Geschwindigkeit eine höhere Polymerisation stattfindet. H. D.

Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **35**, 473—483 (1902). H. Kauffmann. Ueber das Verhalten der Aldehyde und Ketone gegen Tesla-Ströme. (B. f.)

Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **35**, 562—565 (1902). H. Biltz. Zur Kenntnis des Periodensystems

der Elemente. Verf. macht den beachtenswerten Vorschlag, die neunte Gruppe aufzugeben, und den betreffenden Metallen, in eine Privatgruppe vereinigt, den Platz eines Metalles anzuweisen, wie es ja schon mit den seltenen Erden geschehen ist. Als Symbol solcher, ein Element repräsentierenden Gruppe, schlägt er vor, das Zeichen Σ mit dem bekanntesten Element zu wählen. So würde ΣFe, bedeutend die Gruppe *Fe*, *Mn*, *Ni*, *Co*, an stelle des Mangans kommen, $\Sigma Pd = Pd, Ru, Rh$ und $\Sigma Pt = Pt, Os, Ir$ die beiden freien Stellen in der achten Gruppe einnehmen, $\Sigma Ce = La, Ce, Pr, Nd$, zu denen noch viele hinzukommen dürften, die Stelle der seltenen Erden. Wegen der sehr plausiblen chemischen Begründung dieses Vorschlages muss auf das Original verwiesen werden. H. D.

Chem. Zeitschr. **1**, 177—179, 209, 211 (1902). G. C. Schmidt. Das Problem der Urmaterie. Verf. möchte als Uratome, durch deren Polymerisation unsere Elemente entstanden sind, die Elektronen auffassen, die wir wegen ihrer bei unserer Temperatur ungemein grossen Reaktionsfähigkeit chemisch nicht fassen können. Verf. giebt eine geschichtliche Uebersicht über die Entstehung der Uratomhypothese, und erklärt den Begriff des Elektron (siehe Kaufmann, diese Zeitschrift **7**, S. 978). Aus der Ablenkbarkeit der Kathodenstrahlen, die gemeinsam mit den Röntgen- und Becquerel-Strahlen nichts anderes sind, als von der Kathode fortgeschleuderte negativ elektrisch geladene Elektronen, wurde die Geschwindigkeit, aus dieser die Elektrizitätsmenge pro Masseneinheit berechnet. Man fand, dass die Ladung eines Elektrons ebenso gross ist, wie die eines Wasserstoffions in wässeriger Lösung, und fand daraus das Atomgewicht des Elektrons zu etwa 0,0005. Weil das Elektron negativ geladen ist, kann es reduzierend wirken, reduziert z. B. $FeCl_3$ zu $FeCl_2$, $NaCl$ zu Na_2Cl u. s. w. H. D.

Chem. Zeitschr. **1**, 183—185 (1902). K. Schaum, Fortschritte auf dem Gebiete der wissenschaftlichen Photographie. Photographische Physikochemie. Die physikalisch-chemischen und elektrochemischen Theorieen der Einwirkung des Lichtes auf die Platten und die Entwicklung des Bildes werden erläutert. H. D.

Comptes rendus **134**, 211—215 (1902). H. Moissan. Sur la préparation du tantale au four électrique et sur ses propiétés. (B. f.)

Comptes rendus **134**, 231—233 (1902). P. Lebeau. Sur l'antimoniure de lithium et sur la préparation de quelques alliages de ce métal. (B. f.)

Comptes rendus **134**, 236—238 (1902). L. Guillet. Contribution à l'étude des alliages aluminium-fer et aluminium-manganèse. Verf. reduzierte Mangan- und Eisenoxyd durch Aluminium unter Benutzung eines Ueberschusses des letzteren. Er erhielt Aluminiumlegierungen, aus denen er die Verbindungen

$$Fe_2Al_3,\ FeAl_3,\ Mn_2Al_3,\ MnAl_3,\ MnAl_4$$

isolieren konnte. H. D.

Technische Elektrochemie.

Berg- u. Hüttenm.-Ztg. **61**, 46—49 (1902). Der gegenwärtige Stand der elektrolytischen Metallraffinerie in den Vereinigten Staaten. Von Titus Ulke. Eingehendes Referat über die in der Electrical Review **1901**, 85 und 101 erschienene Arbeit.

Electr. World and Engin. **39**, 156 (1902). C. F. Burgess. The Dry Cell.

Electr. World and Engin. **39**, 169 (1902). Electrolytic separation of tin. Eine kurze Notiz ohne Litteraturangabe über ein Verfahren von Bergsoe, das dem Hoepfnerschen Kupfer-Extraktionsverfahren mit $CuCl_2$ unter Bildung von Cu_2Cl_2 analog ist. Zinnerze werden mit $SnCl_4$ ausgelaugt und das Zinn aus der $SnCl_2$-haltigen Lösung mit dem Aequivalent des zweiwertigen Zinns (0,615 mg/Amp.-Sek.) elektrolytisch ausgefällt. Während bei Hoepfners Verfahren die Laugerei sehr langsam geht, geht sie hier verhältnismässig schnell von statten. H. D.

Engin. News on 9. Jan. 1902. Sault Ste. Marie. Ein längerer, reich mit Illustrationen versehener Artikel über die industriellen Unternehmungen in genanntem Orte. Von den 100000 PS. benutzt die elektrochemische Industrie das meiste. Auf der Kanadischen Seite des Wasserwerkes befinden sich: Fabrik für kaustischen Kalk von der Canadian Electro-Chemical Co.; Fabrik für eine Nickelerz-Extraktion, die Schwefel und Nickel fabriziert. Auf der amerikanischen Seite sind von elektrochemischen Betrieben zu nennen: Die 20000 PS. verbrauchende Carbidfabrik der Union Carbide Co., sowie die Alkaliwerke. Die Nickelerze (pyrrholytische) werden geröstet, elektrolytisch behandelt und Nickelstahl daraus gemacht; Krupp hat für fünf Jahre auf den fabrizierten Nickelstahl abonniert. Sodann wird ein neuer Prozess für die Reduktion von Kupferpyriten ausgearbeitet, zu welchem Alkali benutzt wird, das nach dem Rhodinprozess in den Alkaliwerken dargestellt wird. Neun Tonnen Bleichpulver und fünf Tonnen Natriumhydrat ist die tägliche Produktion der letzteren. H. D.

Elektrochem. Zeitschr. **8**, 244—246 (1902). F. Krull. Elektrochemische Unternehmungen in den Vereinigten Staaten von Nordamerika. Aus dem kurzen Artikel mögen folgende Angaben wiedergegeben sein. Pittsburg Reduction Co., 2 × 5000 PS., über 100 Elektrolysiergefässe, die täglich 5000 kg Aluminium liefern sollen (das würde einer 100 prozentigen Ausbeute mit 11,4 Volt Spannung gleichkommen). E. C. Acheson in New York liefert aus zehn Oefen 20 Tonnen Karborund pro Tag (?). Die Union Carbid Co. stellte 1898 mit 2500 PS. 8 bis 10 Tonnen Carbid

pro Tag her, 1899 mit 5000 PS. 20 bis 30 Tonnen, jetzt stellt sie täglich 40 Tonnen dar. St. Catherine in Kanada soll jährlich 1200 Tonnen Carbid mit einem Kraftbedarf von 1200 PS. produzieren. Die Willson Aluminium Co. soll monatlich etwa 150 Tonnen Chromeisen darstellen. Die Electric Lead Reduction Co. in Niagara Falls macht aus Bleiglanz täglich 10 Tonnen Bleischwamm. In Niagara Falls kostet das Pferdekraftjahr 20 Doll., an einigen anderen Stellen kostet es nur 7 Doll., und eine Anlage von 275000 PS. der Shadenegan Falls am Jacques Cartier River will das Pferdekraftjahr sogar für 2 Doll. liefern. H. D.

Elektrochem. Zeitschr. **8**, 247—248 (1902). A. Fischer. Ueber den Ersatz des Mononatriumsulfits durch Dinatriumsulfit in cyankalischen Messingbädern. (B. f.)

Electrical Review **40**, 116 (1902). W. M. Morrison. The Foyers Aluminium Works. Die Wässer des Foyers River werden in einen Tunnel von 2,6 m Durchmesser geleitet mit einer verfügbaren Fallhöhe von etwa 100 m. Sieben Girard-Turbinen sind je mit einer Dynamomaschine von 150 Umdrehungen mit 700 PS. gekuppelt, ferner sind dort zwei kleine Turbinen für Licht und Maschinenantrieb. Es wird darauf hingewiesen, dass andere Aluminiumverbindungen, als gerade das Oxyd, bei weitem sparsamer zu reduzieren seien. Aluminiumfluorid bedarf 4 Volt, Oxyd 2,8, Chlorid 2,3 und Sulfid nur 0,9 Volt (?). H. D.

Electrical Review **40**, 126. E. Wilson. The commercial importance of Aluminium. Da Aluminium 3,37 mal leichter ist als Kupfer, so ist sein Preis billiger bezogen auf das Volumen (Cu = 1,10 Mk. pro Kilogramm und Al = 2,30 Mk. nach heutigen Preisen); Im übrigen bespricht Verf. die Verwendung zu Legierungen, als Leitungen, die Geschichte der Aluminiumindustrie und die bekannte Aluminiumzelle. H. D.

Electrical Review **40**, 143—145 (1902). E. R. Taylor. The electrical manufacture of Carbon Bisulphide. Beschreibung einer Anlage nebst Ofen zur Darstellung von CS_2. (B. f.)

The Electrician **48**, 618—619 (1902). J. B. C. Kershaw. The „Bell" gravity process for the electrolytic production of alkalies and chlorine. Beschreibung der von dem Oesterreichischen Verein für chemische und metallurgische Produktion in Aussig ausgearbeiteten Zelle und Kostenberechnung.

Verein Deutscher Chemiker, Sitzungsbericht Darmstadt vom 8. März 1901 (Zeitschr. f. angew. Chemie **1902**, 142). H. v. Hessert. Transvaalminen. Verf. berichtet über seine Erfahrungen, die er als Angestellter in den Goldminen Transvaals gewonnen hat.

Zeitschr. des Oesterr. Ingen.- u. Architektenvereins **1902**, 108. V. Engelhardt hielt einen Vortrag über die technische Elektrolyse des Wassers, der aber, dem kurzen Referat in genannter Zeitschrift nach zu urteilen, nichts unseren Lesern Neues enthält. H. D.

Centralbl. für Akkum.-, Elem.- u. Akkumob.-Kunde **3**, 1—4, 17—20 (1902). G. H. Rabenalt. Die Akkumulatoren auf der Pan-Amerikanischen Ausstellung in Buffalo.

Centralbl. für Akkum.-, Elem.- u. Akkumob.-Kunde **3**, 4—6, 32—33 (1902). W. A. Th. Müller. Ueber die Verwertung von Bremsenergie zum Wiederladen der Batterieen in Akkumobilen. Fortsetzung folgt.

Centralbl. für Akkum.-, Elem.- u. Akkumob.-Kunde **3**, 20—21. Die Sammler der Behrend-Akkumulatorenwerke.

Journ. of the Instit. of Electric. Engin. **31**, 321—339 (1902). E. Wilson. The physical properties of certain Aluminium Alloys, and some notes on Aluminium Conducters. (B. f.)

Journ. of the Instit. of Electric. Engin. **31**, 400—420 (1902). W. Murray Morrison. Aluminium, notes on its properties, production and uses. (B. f.)

GESCHÄFTLICHE MITTEILUNGEN.

Die Allgemeine Elektricitäts-Gesellschaft sandte uns einen Prospekt über elektrische Heizung von Strassenbahnwagen, einen solchen über elektrisch geheizte Kochapparate mit Pendelaufhängung, sowie über Bogenlampen-Aufhängevorrichtungen.

Die Firmen Ernst March Söhne, Charlottenburg und Muskau, Thonwarenwerk Bettenhausen bei Cassel und Krauschwitzer Thonwarenfabrik für chemische Industrie, vorm. Ludw. Rohrmann, A.-G., haben sich, wie sie uns mitteilten, in der Firma Vereinigte Thonwarenwerke, A.-G., mit dem Hauptkontor in Charlottenburg, vereinigt.

Dr. G. Langbein & Co., Leipzig-Sellerhausen, sandte uns einen Prospekt über Apparate für Galvanoplastik und Stereotypie, sowohl über allgemeine Bedarfsartikel, wie Maschinen, Widerstände und Elektrizitätsmesser, als auch speziellere Apparate, wie Bäder, Graphitiermaschinen u. s. w.

Die Deutsche Gold- und Silber-Scheide-Anstalt beabsichtigt die Erhöhung des Kapitals um 1500000 Mk. Die Cyananlage soll vergrössert werden.

Internationale Konvention der Zinkhütten. 95,5% der gesamten Zinkproduktion hat sich zu einem Kartell vereinigt, welches die thunlichste Anpassung der Produktion an den Konsum bezweckt.

Spanish. Tin Mining Co. Ldt. wurde mit 350000 Pfd. Sterl. zwecks Zinngewinnung in Spanien gegründet.

SPRECHSAAL.

Berichtigung.

In Nr. 8 der Zeitschrift für Elektrochemie, in der meine Bemerkungen über Siliciumgehalt von Aluminium abgedruckt sind, befindet sich auf Zeile 5 von oben ein den Sinn entstellender Druckfehler. Es heisst dort: „nicht mit reinen Materialien gearbeitet haben, wie sie“, es muss heissen: „nicht mit reineren Materialien gearbeitet haben als sie“.

Essen, 20. Februar 1902.

Dr. Hans Goldschmidt.

HOCHSCHUL- UND PERSONAL-NACHRICHTEN.

Berlin. Prof. Dr. Warburg (Physik) erhielt den Charakter als Geheimer Regierungsrat.

Bern. Tambor (Chemie) erhielt den Titel Professor.

Bonn. Der Erweiterungsbau des Chemischen Instituts wurde in Gegenwart des Kronprinzen durch Prof. Anschütz feierlich eröffnet.

Bromberg. Die Regierung geht mit dem Plane der Errichtung einer landwirtschaftlichen Hochschule um.

Charlottenburg. Dr. Dolezalek, Mitglied der Firma Siemens & Halske, habilitierte sich an der Abteilung für Chemie der Technischen Hochschule als Privatdozent für Elektrochemie. Geheimrat Witt hat den Ruf nach Wien abgelehnt.

Danzig. Für das Chemische Institut der neuen Hochschule sind in den diesjährigen Etat als erste Summe 150000 Mk. eingestellt.

Darmstadt. a. o. Professor Zeissig (Physik) wurde zum o. Professor ernannt.

Dresden. Zum Rektor der Technischen Hochschule für 1902/03 wurde Geheimrat Prof. Dr. Hempel (Chemie) gewählt.

Karlsruhe. Prof. Henn wurde aus Berlin als o. Professor der theoretischen Mechanik, der Ober-Ingenieur der A. E.-G. Grassmann als o. Professor für Maschinenbau an die Technische Hochschule berufen.

Prag. An der Technischen Hochschule wurde W. Felix zum a. o. Professor für allgemeine und technische Physik ernannt.

Wien. Eine Abordnung des Professoren-Kollegiums der Universität unter Führung des Rektors hat eine offizielle Denkschrift an den Budgetausschuss eingereicht, in der über die Unzulänglichkeit der finanziellen Fürsorge für die naturwissenschaftlichen Lehrstühle und Institute, die einen Wettbewerb mit der Wissenschaft des Auslandes ausschliesst, dringende Beschwerde erhoben wird. — Prof. Boltzmann wird von Leipzig hierher zurückkehren.

Würzburg. Prof. Dr. Wislicenus (Chemie) lehnte einen Ruf an das Reichs-Gesundheitsamt ab.

Zürich. P. Weiss aus Lyon wurde als Professor für Physik an das Polytechnikum berufen. Dr. Schaffelberger habilitierte sich für Physik.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Hauptversammlung 1902.

Es wird auf die Bekanntmachungen in Heft 7 und 8 hingewiesen. Als weitere Vorträge sind gemeldet:

21. W. Jaeger-Charlottenburg: Ueber Normalelemente.

22. Medicus-Würzburg: Bestimmung von Metallspuren in Nahrungs- und Genussmitteln.

23. G. Bodländer-Braunschweig: Ueber die Chemie der Cuproverbindungen.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit, und zwar nach dem Auslande unter Kreuzband, nach dem Inlande ohne solches, wie bei Tageszeitungen. Die Nachlieferung fehlender Nummern ist deshalb im Inlande möglichst bald bei der Bestell-Postanstalt nachzusuchen, ebenso ist diese — wie auch die Geschäftsstelle — von Adressenänderungen zu benachrichtigen. Etwaige weitere Mitteilungen über fehlende Hefte, insbesondere vom Auslande, sind an die Geschäftsstelle zu richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 843. Morse, Harry, cand. chem., Leipzig, Linnéstrasse 2/3.
„ 844. Sackur, Otto, Dr. phil., Breslau XIII, Charlottenstrasse 18.
„ 845. Braun, Leonhard, Dr. phil., Chemiker, Frankfurt a. M., Myliusstrasse 30.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 13. März einschliesslich) zu erheben.

Nr. 785. Siemens, Alexander, stud. chem., Göttingen, Schildweg 24; durch A. Coehn.
„ 786. Appelberg, Axel, Zürich, elektrochem. Laborat. des eidgen. Polytechnikums; durch R. Lorenz.
„ 787. Jarkowski, Wladislaw, Zürich, elektrochem. Laborat. des eidgen. Polytechnikums; durch R. Lorenz.
„ 788. Wilsmore, N. T. M., Zürich V, Klossbachstrasse 128; durch R. Lorenz.

Adressenänderungen.

Nr. 615. Chiaraviglio, jetzt: Rom, 32 Piazza di Spagna.
„ 823. Holzmüller, jetzt: Darmstadt, Arheilgerstrasse 90.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Herausgegeben von der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft,

unter Leitung von

Prof. Dr. R. ABEGG-Breslau.

Verlag von WILHELM KNAPP in Halle a. S.

Nr. 10. 6. März 1902. VIII. Jahrgang.

Die Zeitschrift für Elektrochemie erscheint wöchentlich einmal an jedem Donnerstag im monatlichen Umfang von etwa 6 Bogen. Das Abonnement kostet vierteljährlich Mk. 4,—. Für Mitglieder der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft kostenfrei. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post (Post-Zeitungs-Katalog Nr. 8485), sowie die Verlagsbuchhandlung von Wilhelm Knapp in Halle a. S., Mühlweg 19, entgegen; Inserate werden für die dreigespaltene Petitzeile mit 30 Pfg. berechnet. Bei Wiederholungen tritt Ermässigung ein.

Die Adresse der Redaktion für Manuskripte u. s. w. ist: Professor Dr. R. Abegg, Breslau, Kaiser Wilhelmstrasse 70. Alle **geschäftlichen Zusendungen** werden an Herrn Privatdozent Dr. H. Danneel, Aachen, Theresienstrasse 19, erbeten. Von Originalarbeiten werden, wenn andere Wünsche **auf den Manuskripten** oder **Korrekturbogen** nicht geäussert werden, den Herren Autoren 25 Sonderabdrücke zugestellt.

Inhalt des zehnten Heftes.

Namen- und Sach-Register.

Bei der Redaktion eingegangene Abhandlung:

Dr. Panchaud de Bottens: Ueber die Depolarisation der Wasserstoff-Elektrolyse durch Körper der aromatischen Reihe (27. 2.).

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 10. 6. März 1902. VIII. Jahrgang.

VON DER ELEKTROCHEMISCHEN METALL-INDUSTRIE DEUTSCHLANDS.

Von *H. Danneel.*

Gelegentlich einer Umfrage für die Deutsche Export-Revue brachte ich einige Daten über die heutige Metallproduktion Deutschlands in Erfahrung, sowie einige Einzelheiten über die benutzten Verfahren, die für unsere Leser von Interesse sein dürften, weshalb hier ein kurzer Auszug aus dem demnächst in der Deutschen Export-Revue erscheinenden Artikel mit einigen Zusätzen wiedergegeben sein möge.

Natrium. Die Elektrochemische Fabrik Natrium in Rheinfelden und die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst arbeiten nach Castner, die Elektrochemischen Werke Bitterfeld, die sich mit der Chemischen Fabrik Griesheim-Electron vereinigt haben, nach dem Verfahren von Rathenau und Suter (diese Zeitschrift 5, 44 1898). Bitterfeld hat 3000 PS. zur Verfügung, wieviel davon für Natrium verwendet wird, ist nicht bekannt, sicher nicht viel, da fast nur für eigenen Bedarf fabriziert wird. Die Elektrochemische Fabrik Natrium, die 1600 PS. in Deutschland (Rheinfelden) zur Verfügung hat, macht Natrium ebenfalls nur für eigenen Bedarf; sie benutzt es zur Darstellung von Cyaniden und Natriumsuperoxyd. Als Rohmaterial dient kaustische Soda. An dieser Gesellschaft sind die Castner-Kellner-Alcali Co. in London und die Deutsche Gold- und Silberscheide-Anstalt beteiligt.

Kupfer. Von der Norddeutschen Affinerie (A.-G.) in Hamburg wurden im letzten Jahre 800 Tonnen Kupfer nach bekanntem Verfahren raffiniert, durch Elektrolyse von angesäuertem Kupfersulfat mit Schwarzkupferanoden und dünnen Kupferblechen als Kathoden. Die Anlage ist von E. Wohlwill eingerichtet. Das Anodenkupfer enthält 97 bis 99 % *Cu*. Dasselbe stammt zum geringen Teil aus eigenem Betrieb, der Verarbeitung kupferhaltiger Erze, aus Zwischenprodukten und Abfällen, zum grössten Teil aus umgeschmolzenen, eventuell gereinigten Kupferbarren, die angekauft werden. Das Elektrolytkupfer wird in Original-Kathodenform verkauft, zugleich wird auch Kupfersulfat dargestellt und verkauft. Die Norddeutsche Affinerie ist 1876 gegründet und brachte es 1895 auf 1700 Tonnen. Sie hat zur Zeit 80 PS. in Dampfkraft zur Verfügung, doch soll die nicht mehr ausreichende Anlage bald erneuert werden.

Die älteste deutsche Kupferraffinerie wurde von der Mansfelder Gewerkschaft Eisleben in Mansfeld 1872 eingerichtet und hat sich bis vor kurzem nicht sehr vergrössert. 1893 war ihre Produktion etwa 740 Tonnen Elektrolytkupfer. Die elektrolytische Kupferraffination ist dort Nebenfach. Bisher arbeitete man mit Dampfkraft, 30 PS., neuerdings hat man eine Gasmaschinenanlage gebaut, die mit den Gichtgasen der Kupferhochöfen gespeist werden soll. 1900 wurden 965 100 kg Elektrolytkupfer dargestellt. Es fielen 9502,88 kg Anodenschwamm ab, mit 4461 kg Silber und 900 g Gold. Für 1901 ist die Kupferproduktion wohl auf 1200 Tonnen gekommen. Ausser dem in dem Betrieb selber gewonnenen Schwarzkupfer kommt auch fremdes als Anodenmaterial zur Verwendung.

In dem dem preussischen Fiskus gehörigen Werk in Altenau im Harz werden nach Mitteilung des königl. Hüttenamtes nach gewöhnlichem Verfahren zur Zeit etwa 220 Tonnen Elektrolytkupfer dargestellt. Anodenmaterial ist Rohkupfer von 98,5 bis 99 % *Cu*, aus südamerikanischem Material im englischen Flammofen raffiniert. Dem Werk stehen in wasserreichen Jahreszeiten durchschnittlich 20 PS. Wasserkraft zur Verfügung, in wasserarmen tritt eine 20pferdige Dampfmaschine dafür ein.

Die Stadtberger Hütte zu Niedermarsberg gewinnt Elektrolytkupfer in 144 mit Blei ausgeschlagenen Holzbädern. Der Elektrolyt ist 150 g $CuSO_4$ in 1000 ccm 5 bis 6prozentiger Schwefelsäure. Die Bäder stehen in drei Reihen, deren jede von einer Dynamomaschine von 20 Volt und 240 Amp. bedient wird, so dass jedes Bad 0,4 Volt Spannung hat; Stromdichte ist 30 Amp/qm. Sechsmonatlich werden die Bäder

gereinigt und der Anodenschlamm, der oft 60% *Ag* enthält, ausgehoben. Die jährliche Produktion beträgt 1600 Tonnen Kupfer, davon 600 Tonnen Elektrolyt- und 1000 Tonnen Raffinatkupfer. Aus dem Anodenschlamm werden jährlich 500 kg Silber gewonnen.

Ueber den Betrieb der Allgemeinen elektrometallurgischen Gesellschaft in Papenburg a. d. Ems ist sehr wenig bekannt. Soviel ich weiss, nahm man allgemein an, dass dort nach dem Höpfnerschen Kupferchloridchlorürverfahren gearbeitet werde. Die Firma teilte mir jedoch mit, dass das Verfahren, welches weiter unten beschrieben ist, nur in der Versuchsanlage zu Weidenau ausgeführt, in der Papenburger Anlage aber verändert worden ist. Im übrigen werde sehr wenig Kupfer in Papenburg gewonnen, und solle die Kupfergewinnung mit der Zeit ganz fortfallen, da Kupfer-Nickelmatten nicht zu haben seien. Weil das Verfahren in seinen Grundlagen dasselbe geblieben sein dürfte, eventuell sich auch für andere Zwecke mit einigen Aenderungen gebrauchen lassen wird und, soviel ich weiss, bisher in der Litteratur nicht behandelt ist, so sei einiges davon hier mitgeteilt. Aus der Zuschrift der Firma, die das Manuskript dieser Beschreibung in Händen gehabt hat, ersehe ich, dass sie gegen die Veröffentlichung des Verfahrens nichts einzuwenden hat.

ANODENLAUGE KATHODENLAUGE A K A K A K A K A K

Fig. 55.

Ursprünglich war beabsichtigt, aus der Nickelhütte von Voster, Schumann & Co. in Papenburg stammende raffinierte Nickelsteine zu verarbeiten, doch sollen auch anderweitig bezogene Matten von 40 bis 50% *Cu*- und 25 bis 30% *Ni*-Gehalt verarbeitet worden sein. So sollen neukaledonische kupferfreie Nickelerze zur Herstellung der Matten mit Kupfererzen zusammengeschmolzen werden, was jedenfalls ein eigenartiges Beginnen wäre. Die Firma hat sich allerdings gleich zu Beginn den Ankauf neukaledonischer kupferfreier Nickelerze gesichert, doch ist nicht wahrscheinlich, dass sie dieselben mit Kupfer zusammenschmilzt, um sie nachher wieder trennen zu dürfen. Die Matte wird in Form eines sehr feinen Pulvers mit einer Lösung von $CuCl_2$ und $CaCl_2$, welch letzteres Doppelsalze bildet und dadurch die Löslichkeit der Metallchloride erhöht, in rotierenden Trommeln ausgelaugt, erst kalt, dann bei etwa 50°. Das $CuCl_2$ verwandelt sich in Cu_2Cl_2 und giebt das eine Chlor an die in Lösung gehenden Metalle *Cu* und *Ni* ab. Es ist vorauszusehen, dass bei diesem Prozess zuerst hauptsächlich Nickel wegen seiner grösseren Lösungstension in Lösung geht, und thatsächlich nimmt diese erste Laugerei etwa 1/4 des vorhandenen Kupfers und 1/2 des Nickels heraus. Während des Betriebes wird als Lauge die aus der Elektrolyse zurückkehrende Anodenflüssigkeit benutzt, s. w. u. Der Rückstand, der noch etwa 75% des Kupfers und 50% des Nickels zurückgehalten hat, wird in einer durch Dampf geheizten Trommel von neuem mit einer auf etwa 95° erwärmten Kupferchlorid enthaltenden Lauge behandelt. Der Rückstand mit 50% des ursprünglichen Kupfers und 25% des Nickels wird zum Abtreiben des bei der Laugerei sich bildenden Schwefels erwärmt, und Schwefel gewonnen. Die entschwefelten Erze werden nun wieder der Laugerei unterworfen. Die Lauge, welche $NiCl_2$, Cu_2Cl_2, etwas $CuCl_2$ ferner Eisen, Blei, Arsen und Antimon enthält, geht zur Elektrolyse, welche etwa folgendermaassen vor sich geht.

Die Lauge cirkuliert teils durch die Kathoden-, teils durch die Anodenräume; beide Teile werden getrennt gehalten (siehe schematische Fig 55). Die Räume sind durch eine Membran getrennt. Im Kathodenraum wird das meiste Kupfer gefällt, so dass die Lauge hauptsächlich Nickel und wenige Verunreinigungen enthält. Letztere werden chemisch entfernt, H_2S fällt das noch zurückgebliebene Kupfer, ferner Blei, Arsen und Antimon. Nach Filtration wird durch Chlorkalk und Kalk das Eisen ausgeschieden. Die nur noch Nickelchlorid und Calciumchlorid enthaltende Lauge wird mit Essigsäure angesäuert, und der Nickelelektrolyse zugeführt. Das aus dieser entstammende Chlor geht in Chlortürme,

wo es mit der aus dem Anodenraum der Kupferelektrolyse kommenden Lauge zusammengebracht wird.

Im Anodenraum der letzteren entweicht wenig Chlor, hingegen wird die dort eintretende positive Elektrizität zur Aufladung der einwertigen $Cu^{\cdot}$-Ionen zu $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen verbraucht, es entsteht $CuCl_2$ aus dem Cu_2Cl_2. Diese Lauge, enthaltend $NiCl_2$, $CuCl_2$, etwas Cu_2Cl_2 und $CaCl_2$ nebst den Verunreinigungen geht in die Chlortürme, wo das noch übrige Cu_2Cl_2 zu $CuCl_2$ oxydiert wird. Die so entstehende chloridreiche Lauge geht wieder in die Laugerei, nachdem sie mit der aus der Nickelelektrolyse stammenden, fast entnickelten $CaCl_2$-Lösung vereinigt ist. Auf diese Weise wird die Anodenarbeit beider Elektrolysen indirekt zum Auslaugen der Erze benutzt; wahrscheinlich würde es einfacher sein, die Erze auf die Anoden zu werfen und so ohne Umwege anodisch auszulaugen, wie es in dem Fraschschen Verfahren vorgeschlagen ist.

Die Kupferbäder sind aus Holzrahmen zusammengebaut, die zwischen sich, ähnlich wie bei Filterpressen, die Diaphragmen einschliessen. Die Laugencirkulation ist in der Figur dargestellt, doch können die Verbindungsröhren natürlich auch ausserhalb der Holzrahmen liegen (in der Patentschrift befinden sie sich in denselben). Die Anoden sind Kohlen, welche oben durch Asphalt oder dergl. abgedichtet sind; die Abdichtung ist durch Abzugsröhren für eventuell im Anodenraum auftretendes Chlor durchbrochen. Die Kathodenräume sind unbedeckt und enthalten als Kathoden Kupferbleche, die horizontal hin und her bewegt werden, um zu rühren. Als Membran dient Pergamentpapier, mit Jute auf beiden Seiten belegt. Da das Pergamentpapier so nicht haltbar sein dürfte, muss es wohl durch Holz- oder Steingutgitter gestützt sein. Die Diaphragmen sollen genügen, um die beiden Räume gänzlich voneinander abzutrennen.

In den Nickel-Elektrolysierzellen reichen die Diaphragmen, nitriertes Tuch, nicht ganz auf den Boden. Die Anodenräume sind oben geschlossen und tragen Chlorabzüge; als Anoden dienen Kohlen. Die Kathodenräume sind offen; Kathoden sind Nickelbleche, die ebenfalls bewegt werden.

Die Fassung der Kathoden (sie sind in einen Eisenrahmen zusammengespannt) dürfte nicht haltbar sein, da sie sich in den Rahmen lockern werden, wodurch schlechte Kontakte hervorgerufen werden. Die Diaphragmen halten gut. Die Kohlen werden oberflächlich weich, was aber nicht weiter stört. Die Abdichtung der Bäder ist schwierig. Die Elektrolyse selber scheint in beiden Fällen recht gut zu gehen. 1897 sind Kupferproben untersucht worden, und haben 99,88 % Cu und etwas Silber und Kupfer enthalten. Die Leitfähigkeitsmessungen ergaben aber keine guten Resultate, woran das liegt, ist unbekannt. Von dem Nickel habe ich einige Stücke im Besitz, und habe dasselbe vor einigen Jahren analysiert. Soweit ich mich erinnere, enthielt es 2 bis 3 % fremde Beimischungen, darunter 1 % Kobalt, einige Zehntel Prozente Eisen und Blei, sowie Spuren von Kupfer, Arsen, Schwefel und Sauerstoff.

Weniger günstig dürfte die Laugerei sein. Abgesehen davon, dass durch das viele Hin- und Herfliessen der Laugen, Reinigen der Trommeln u. s. w. erhebliche Verluste entstehen, muss auch eine sehr grosse Anlage zu dem häufigen Auslaugen vorhanden sein. Ausserdem wird ein grosser Teil der Metalle, besonders des Kupfers, überhaupt nicht herauszubringen sein, so dass die Laugerei der wunde Punkt des Verfahrens sein dürfte.

Die Kathodenstromdichte in den Kupferbädern soll etwa 30 Amp/qm betragen, in den Nickelbädern soll man nicht über 50 Amp/qm gehen, da sonst eine zu kräftige Mitausscheidung des Wasserstoffes stattfindet, wodurch die Lösung alkalisch wird, abgesehen davon, dass dadurch Stromverluste entstehen.

Da nach Bodländer das Kupfer aus Cuprolösungen beinahe um 0,1 Volt leichter ausfällt, als aus Cuprilösungen, so ist sicher, dass aus einer Lösung, die Cupri- und Cuproionen enthält, das Kupfer ziemlich genau mit dem Aequivalent 63,6, d. h. 2,37 g pro Ampèrestunde, ausfällt, zumal hier, wo man es mit einer fast Cupri-freien Cuprolösung zu thun hat. Die Ausbeute soll, auf Cupro berechnet, zwischen 80 und 90 % schwanken. Die Spannung ist sehr hoch, vielleicht wegen des grossen Widerstandes. Im Kupferbad schwankt sie zwischen 2 und 2,5 Volt, im Nickelbad zwischen 2,5 und 3, je nach der Stromdichte. Vielleicht ist sie später durch bessere Kontakte herabgedrückt worden,

jedenfalls aber nicht auf 1,5 Volt, wie Höpfner annahm. Die Nickelausbeute lässt sich, wie ich durch andere Versuche weiss, auf 90 bis 95 % bringen, und sinkt bei Anwendung höherer Stromdichten bis 100 Amp/qm auf etwa 80 bis 85 %.

Statt das Eisen durch Kalk und Chlorkalk zu fällen, soll die Fabrik später ein elektrolytisches Verfahren benutzt haben. Vielleicht ist es das Verfahren von Münzing (D. R.-P. 81888), der die Lauge in einem Rührwerk mit Nickeloxydul sättigt und in Bädern mit unlöslichen Anoden elektrolysiert. Die Eisenoxydulsalze werden an der Anode oxydiert, in der Lauge abgeschieden und abfiltriert. Die Anoden sind bei starkem Eisengehalt in Tücher eingewickelt Die Bäder sind ähnlich konstruiert, wie das oben beschriebene Kupferbad, die eisenhaltige Lauge, cirkuliert nur durch die Anodenräume, durch die Kathodenräume fliesst reine Lauge. Das Ferrisalz wird so an der Anode zurückgehalten, etwa hinüberdiffundierendes Ferrosalz wird durch die cirkulierende Lauge schnell genug abgeführt, so dass Eisen sich nicht mit abscheiden kann. Dass es sich um dies Verfahren handelt, schliesse ich daraus, dass Münzing früher in Papenburg arbeitete. Die Lauge zur Kupferextraktion soll etwa 65 g *Cu* und 80 g *Ni* im Liter enthalten. Sie lässt sich bis auf 1,5 g elektrolytisch entkupfern, der Rest wird durch H_2S entfernt. Die Lauge zu den Nickelbädern enthält also 80 g *Ni* pro Liter.

Die Elmores Metall-A.-G. in Schladern a. d. Sieg arbeitet schon seit vor 1893 nach dem Elmore-Verfahren zur Darstellung von nahtlosen Kupferröhren und verkupfert ausserdem gezogene schmiedeeiserne Röhren und eiserne Walzen. Das Verfahren ist zu einer bemerkenswerten Vollkommenheit gelangt, wie ich auf der Pariser Ausstellung zu konstatieren Gelegenheit hatte. Es werden nahtlose kupferne Kondensatormäntel mit Versteifungswulsten von 600 bis 2500 mm Durchmesser, sowie einfache nahtlose Kupferrohre von 3 bis 4000 mm Durchmesser hergestellt. Das Verfahren ist seiner Zeit von Almer (Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure **39**, 79 [1894], Sitzungsbericht vom 16. Mai 1893) beschrieben und im Jahrbuch der Elektrochemie 1, 180 (1894) eingehend besprochen worden, dürfte auch im übrigen so bekannt geworden sein, dass eine Beschreibung sich hier erübrigt. Die Gesamtproduktion beträgt zur Zeit 1200 Tonnen pro Jahr. Als Rohmaterial werden Chile Bars u. s. w. bezogen. Der Firma stehen 550 PS. Wasserkraft und 400 PS. Dampfkraft zur Verfügung. Die Firma sandte ausser Preislisten eine Anzahl Abbildungen ihrer Pariser Ausstellung.

Ausser den genannten Werken arbeiten in Deutschland noch das Comm. herzogl. und königl. Hüttenamt Ocker mit 100 PS. Wasserkraft und 50 PS. Dampfkraft, C. Schreiber Burbach mit 8 PS. Wasserkraft und 6 PS. Dampfkraft, sowie die deutsche Firma Siemens & Halske in verschiedenen ausserdeutschen Anlagen mit 300 PS. Wasserkraft. Die Gesamtkupferproduktion Deutschlands stieg in den letzten zehn Jahren von etwa 247000 auf 32000 Tonnen.

Silber. Die Norddeutsche Affinerie A.-G. produziert jährlich 100000 kg Silber nach einem von E. Wohlwill eingeführten, der Firma eigentümlichen und nicht patentierten Verfahren. Ich hatte Gelegenheit, die grosse Anlage genau kennen zu lernen, möchte aber auf Wunsch der Firma eingehendere Mitteilungen unterlassen. Es ist jedenfalls eins der saubersten und zuverlässigsten elektrochemischen Verfahren, die es giebt. Als Anodenmaterial dient Rohsilber mit durchschnittlich 990 bis 995 Edelmetallgehalt und mit schwankendem Goldgehalt (0,25 bis 10 %). Zum grössten Teil ist das Silber aus dem eigenen Betrieb der Affinerie, dem Abtreibprozesse des edelmetallhaltigen Werkbleies, welches bei der Verarbeitung der edelmetallhaltigen Erze im Hochofen erhalten wird. Das Silber wird in Barren, Platten, Stangen, Blechen oder granuliert verkauft; aus dem Abtreibprozess wird das Blei als Raffinatblei, Schuppen- oder Brockenglätte in den Handel gebracht.

Das kgl. Hüttenamt in Friedrichshütte, Oberschlesien, teilte mit, dass das früher von Hasse (Zeitschr. f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen **45**, 322 [1897], Jahrb. d. Elektroch. **4**, 293) beschriebene Verfahren zur Verarbeitung der aus dem Rössler-Edelmann-Verfahren erhaltenen Zinksilberlegierungen bisher unverändert geblieben sei, dass sich nur die nachherige Verarbeitung des Silberschlammes geändert habe. Als Anoden dienen Legierungen von 6,3 bis 11,3 % *Ag*, 6 bis 8 % *Cu*, 2 bis 3 % *Pb*, 0,5 bis 1 % *Ni* und *Co*, 0,25 % *Fe*, 0,5 % *Al* und 81,3 bis

78,6% *Zn*. Die Anoden bleiben hängen, bis sie zerfallen, der Silberschlamm wird abgekratzt und der unverletzt gebliebene Rest der Legierung wieder zum Plattenguss mit eingeschmolzen. Elektrolyt ist Zinkvitriol, Kathodenstromdichte 80 bis 90 Amp/qm, Spannung 1,25 bis 1,45 Volt. Auch mit Stromdichten bis 30 Amp. herab lässt sich noch einwandfreies Zink erhalten. Der Schlamm wird mit verdünnter Schwefelsäure von Kupfer und Zink befreit, der Rest, Blei und Silber, wird zum Treibprozess eingetränkt. Vor der Behandlung mit Schwefelsäure dürfen die Schlämme ausser etwas Zink noch 30 bis 50% *Ag*, 50 bis 30% *Cu* und 10 bis 15% *Pb* enthalten. Das Verfahren ist ziemlich kostspielig, auch fehlt es an zu verarbeitendem Material, so dass es bald aufgegeben werden soll. Im letzten Etatsjahr betrug die Produktion 3,867 Tonnen Zink, mit einem Verkaufswert von 464 Mk. pro Tonne. Der Angabe Hasses über den Kraftverbrauch zufolge scheint die Stromausbeute gut su sein, denn nach derselben müssten 3,4 Tonnen gewonnen werden, wenn das Zink quantitativ dem Faradayschen Gesetz entsprechend ausfällt. Die Angaben Hasses (320 Amp.) scheinen also zu niedrig zu sein. Uebrigens fällt Zink, wie ich seiner Zeit konstatieren konnte, bei Anwendung löslicher Anoden äquivalent aus, vorausgesetzt, dass die Lauge rein ist.

Das Verfahren der Allgemeinen Gold- und Silberscheideanstalt ist eingehend von Dietzel Zeitschr. f. Elektrochem. 6, 81 (1899) beschrieben worden. Die Stadtberger Hütte zu Niedermarsberg gewinnt aus ihren Kupferschlämmen jährlich 500 kg Silber, die Mansfelder Gewerkschaft 4000 bis 5000 kg. Ausserdem sind deutsche Firmen bei ausserdeutschen Unternehmungen beteiligt und haben selbst solche gegründet, wie z. B. die Siemensschen Berg- und Hüttenwerke Kedabey bei Kalakend im Kaukasus.

Gold und Platin. Die Norddeutsche Affinerie-A.-G. in Hamburg produziert jährlich etwa 3000 kg Feingold. Das in Deutschland unter D. R.-P. 90276 und 90551 patentierte Verfahren von E. Wohlwill ist von demselben bereits in dieser Zeitschrift besprochen worden (4, 379, 402, 421 [1898]). Als Anodenmaterial dient Rohgold von durchschnittlich 980 Feingehalt, mit Platin und Silber verunreinigt. Zum grössten Teil entstammt das Rohgold den Silberraffinationsschlämmen der Affinerie oder wird als Gold oder Abfälle angekauft. Ausser oben genannten 3000 kg werden gelegentlich grössere Mengen Transvaalgold bis zu 850/1000 Feingehalt herab direkt zur elektrolytischen Raffination gebracht. Aus dem Schlamm der Goldraffination wird Platin und Palladium gewonnen, ersteres 12 bis 15 kg pro Jahr; auch andere Platinmetalle in geringeren Mengen.

Ueber die Goldproduktion der Allgemeinen Gold- und Silberscheide-Anstalt habe ich keine Angaben erhalten. Es kann wegen des Verfahrens auf den unter Silber erwähnten Vortrag Dietzels verwiesen werden.

Nickel. Nickel wird von der Firma C. Schreiber in Burbach (angeblich) und der Allgemeinen Elektrometallurgischen Geschaft in Papenburg elektrolytisch gewonnen. Letztere Firma verarbeitet Neukaledonische Nickelerze nach einem nicht bekannten Verfahren; über Verkauf von Nickel seitens der Firma ist mir nichts bekannt, so dass das Verfahren noch im Versuchsstadium zu stecken scheint. Die Schlesischen Nickelwerke in Frankenstein stellen kein Nickel elektrolytisch dar, sondern nur auf rein hüttenmännischem Wege.

Wismut. Die Norddeutsche Affinerie in Hamburg raffiniert Rohwismut mit 98% *Bi* elektrolytisch nach einem eignen, einfachen Verfahren, über dessen Einzelheiten die Firma nichts zu veröffentlichen bittet. Die Stromausbeute ist nahe 100%. Das raffinierte Wismut wird in Barren verkauft.

Auch G. Thron in Giessen soll Rohwismut aus Bolivien raffinieren. Die Rohwismutanoden sind von Leinensäckchen umgeben, die das Gold und Kupfer als Schlamm auffangen.

Zinn. Die Zinnwerke in Tostedt von Robertson & Bense haben seit einigen Jahren eine Versuchsanlage in Betrieb, die gute Resultate giebt. Dort werden die Zinnschlacken, wie sie sich bei der Verhüttung von Zinnerzen ergeben, und die Zinn als Zinnsilikat enthalten, elektrolytisch verarbeitet. Im laufenden Jahre beabsichtigt die Firma eine grössere Anlage auszuführen, und hoffen wir, dann auf das Verfahren zurückkommen zu können.

Zur Entzinnung von Weissblechabfällen existiert eine grössere Anzahl von Werken, die mit gutem Erfolg zu arbeiten scheinen. Wenigstens beabsichtigt die Firma Th. Goldschmidt in Essen ihren Betrieb zu erweitern.

Zink. Die elektrolytische Zinkindustrie steckt immer noch in den Kinderschuhen, an den meisten Werken ist der Betrieb wieder eingestellt worden. So soll auch die elektrolytische Zinkgewinnung in Friedrichshütte in Schlesien, über die unter Silber Notizen mitgeteilt sind, aufgegeben werden. Neuerdings sollen in Bockenheim und Frankfurt mit einem Verfahren von Strzoda günstige Resultate erzielt werden; das dürfte abzuwarten sein. Uebrigens sei auf einen Artikel in Engin. and Min. Journ. von F. E. Günther hingewiesen, der Anlage- und Betriebskosten einer grösseren elektrolytischen Zinkanlage beschreibt.

Hier mag einer Erscheinung gedacht werden, die die elektrolytische Zinkgewinnung sehr erschwert, und die schon bei der Elektroanalyse des Zinks oft sehr störend wirkt. Die Gewinnung festen Zinks, d. h. die ganze Raffination ist unmöglich, wenn die Zinklaugen sehr unrein sind. Das Zink ist bekanntlich elektropositiver als der Wasserstoff, und kann überhaupt nur deshalb aus neutralen oder schwachsauren Lösungen elektrolytisch gefällt werden, weil die Abscheidung des Wasserstoffs an Zink erst mit höherer elektromotorischer Kraft stattfindet, als an den meisten anderen Metallen. Ist die Zinklauge nur wenig mit elektronegativeren Metallen verunreinigt, so fallen diese vorzugsweise aus, und wir haben nicht mehr eine reine Zinkkathode, sondern eine solche von Zink untermischt mit anderen Metallen, an denen sich der Wasserstoff leichter entlädt, als das Zink. Am gefährlichsten ist das Eisen. An Eisenkathoden geht der Wasserstoff fast ebenso leicht heraus wie an Platinelektroden, etwa um 0,7 Volt leichter als an Zinkkathoden. Ein Beispiel für die störende Wirkung des Eisens bildet die elektroanalytische Zinkbestimmung, wenn Eisen in der Lösung vorhanden ist. Solange sehr viel mehr Zink- als Eisenionen vorhanden sind, fällt das Zink gut aus, sowie aber das Verhältnis Eisen- zu Zinkionen einen bestimmten Wert überschritten hat, das durch das Verhältnis der Lösungstensionen dieser beiden Metalle gegeben ist, so scheidet sich das Eisen mit aus; an der so entstehenden Eisenkathode wird aber Wasserstoff sehr viel leichter entladen als das Zink, letzteres löst sich unter stürmischer Wasserstoffentwicklung und verschwindet gänzlich von der Platinschale. Vielleicht hängt hiermit auch die Erscheinung zusammen, dass das Zink am besten mit hohen Stromdichten ausfällt, bei niederen dagegen, vermutlich durch Wasserstoffmitausscheidung, schwammig wird. Bekanntlich können sich Metalle von sehr verschiedenem Edelgrad, z. B. Kupfer und Zink, nur bei hohen Stromdichten gleichzeitig abscheiden, bei niederen fällt nur das edlere Metall aus. Bei der Elektrolyse einer reinen Lösung, die viel Zink- und wenig Wasserstoffionen enthält, fällt das Zink an reinen Zinkkathoden zuerst aus, Wasserstoff kann sich erst bei sehr hohen Stromdichten an der Entladung beteiligen. Enthält die Lösung aber Eisenionen, so werden zunächst diese abgeschieden, und auf der so entstandenen unreinen Zinkkathode scheidet sich mit niederen Stromdichten vorzugsweise Wasserstoff aus, bei mittleren beides, d. h. schwammiges Zink. Ist die Stromdichte aber hoch genug, so werden die kleinen Eisenpartikelchen auf der Kathode schnell genug von Zink zugedeckt, und an der nun wieder reinen Zinkkathode wird nur sehr wenig Wasserstoff mit abgeschieden; erst bei sehr hohen Stromdichten findet wieder gleichzeitige Abscheidung von Zink und Wasserstoff statt. Daher kommt es, dass das Zink aus reinen Lösungen bei niederen und mittleren Stromdichten gut, bei sehr hohen Stromdichten schwammig ausfällt, aus verunreinigten Lösungen dagegen, wie sie in der Praxis unvermeidlich sind, bei niederen und sehr hohen Stromdichten schwammig, in einem gewissen mittleren Gebiete der Stromdichten gut.

(Eingegangen: 8. Februar.)

ÜBER KÜNSTLICHEN GRAPHIT UND ÜBER PLATINIRIDIUM ALS ANODENMATERIALIEN.

Von *F. Foerster.*

(Aus dem elektrochemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.)

Künstlicher Graphit wird im elektrischen Ofen, wie man weiss, nach zwei Verfahren hergestellt, dem von Girard und Street und dem von Acheson. Beide sind oft genug erörtert worden, so dass ihre Grundlagen als bekannt gelten können.

Das erstere wird schon seit längerer Zeit von der französischen Firma Le Carbone betrieben; seit dem Frühling vorigen Jahres hat diese in ihrer Fabrik in Savoyen auch die Herstellung von Anoden aus Graphit in grösserem Maasse in Angriff genommen. Noch aus der Zeit vor Aufnahme dieser Fabrikation stammen diejenigen Proben künstlichen Graphits, welche bei den Untersuchungen Sprössers[1]) zur Verfügung standen und sich bei der Benutzung als Anoden für die Alkalichloridelektrolyse gegenüber fast allen amorphen Kohlen ihrer chemischen Widerstandsfähigkeit nach als überlegen erwiesen.

Um diese Erfahrungen auf möglichst breite Grundlage zu stellen, war es erwünscht, auch nach dem Acheson-Verfahren erzeugten Graphit auf seine Brauchbarkeit zu Anoden zu untersuchen. Ich bin der „International Acheson-Graphite-Company in Niagara-Falls" zu lebhaftem Danke verpflichtet, dass sie mir auf meinen Wunsch eine grössere Menge ihres Fabrikats zur Verfügung stellte. Die Sendung kam erst nach Abschluss der Sprösserschen Arbeit an, so dass sie bei dieser keine Berücksichtigung mehr fand.

Im folgenden möchte ich die mit dem Acheson-Graphit gesammelten Erfahrungen mitteilen — keineswegs in der Absicht, etwa die beiden Verfahren zur künstlichen Graphiterzeugung in ihren Produkten gegenseitig abzuwerten, sondern allein zu dem Zweck, um zu zeigen, in welchen Punkten und bis zu welchem Grade Anoden aus künstlichem Graphit solchen aus amorpher Kohle hinsichtlich der Verwendung zu Anoden bei der Elektrolyse wässriger Lösungen überlegen sind. Dass der natürliche Graphit wegen der Ungleichmässigkeit seiner Struktur und seines Aschengehaltes zu Anoden nicht brauchbar ist, hat man seit lange erfahren.

Die „International Acheson-Graphite-Company" stellt Graphit in cylindrischen und prismatischen Stücken dar, erstere bis zu 12,5 cm Durchmesser, letztere bis 13,5 × 13,5 qcm Querschnitt und jedesmal bis zur Länge von etwa 90 cm. Der Preis beträgt an der Fabrik ungefähr 0,79 Mk. für das Kilogramm. Das Material ist zur Benutzung als stabförmige Anode sofort geeignet; will man grössere Anodenplatten benutzen, so müssen die Prismen der Länge nach zersägt und die einzelnen Abschnitte passend zusammengefügt werden. Die sehr leichte Bearbeitbarkeit des Graphits erlaubt, solche Operationen ohne Schwierigkeit auszuführen.

Der mir gesandte Graphit erwies sich von sehr gleichmässiger Beschaffenheit auch in den dicksten Stücken; er besass auf seiner Oberfläche wie auf dem Querschnitt den bekannten Fettglanz guten natürlichen Graphits. Sein wahres spezifisches Gewicht wurde an vier verschiedenen Proben im Mittel zu 2,14, das durch Wasserverdrängung ermittelte scheinbare spezifische Gewicht zu 1,65 gefunden, woraus sich berechnet, dass das Porenvolumen 22,9 % des von einem Stück dieses Graphits eingenommenen Raumes ausmacht. Der Acheson-Graphit ist also nicht weniger porös als gute Kunstkohle oder der Graphit von Le Carbone. Ein Vorzug für jenen ist auch sein geringer Aschengehalt, welcher zu 0,83 % ermittelt wurde. Beide im elektrischen Ofen technisch erzeugten Präparate erwiesen sich, wie es für künstlichen Graphit ihrer Entstehungsart auch bekannt ist, der Bezeichnung Luzi's nach[1]) als Graphitite, da sie beim Anrühren mit Salpetersäure und nachfolgendem Erhitzen auf dem Platinblech sich nicht aufblähten.

Zur Ermittlung des Angriffs, welchen der Graphit bei seiner Benutzung als Anode erfährt, wurden etwa 0,7 cm dicke Platten von 4 × 6,5 qcm

[1]) Diese Zeitschrift **7**, 971, 987, 1012, 1027, 1071, 1083.

[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **24**, 4085.

Grösse aus dem Innern eines 7 × 7 qcm im Querschnitt messenden prismatischen Graphitstückes herausgesägt. Es geschah dies deshalb, weil die Verwandlung des Kohlenstoffes in Graphit im elektrischen Ofen von aussen nach innen erfolgt, man also von dem Verhalten der inneren Teile auf die äusseren schliessen kann, aber nicht umgekehrt. Die Art der Ausführung und der Berechnung der Versuche war die von Sprösser beschriebene[1]). Die Stromstärke betrug bei Versuch 1,2, 4, 5 und 6: 2 Amp., die anodische Stromdichte also 0,04 Amp/qcm.

a) Verhalten einer Graphitanode bei der Elektrolyse 60° warmer, neutraler, 20prozentiger Chlornatriumlösung bei Gegenwart von Chromat.

Versuch 1.

Zeit seit Beginn der Elektrolyse Stunden	Reduktion in %	Sauerstoffentwicklung in %	Stromausbeute aus der Gasanalyse	% der Stromarbeit zur Kohlensäureentwicklung verbraucht	Gramm Hypochloritsauerstoff in 100 ccm
1/2	0,8	18,9	80,3	1,1	0,098
1	0,4	23,9	75,7	1,5	0,128
2	0,1	26,8	73,1	2,2	0,120
3	0,5	23,3	76,2	4,4	0,104
5	0,7	22,7	76,4	5,1	0,108
6	0,5	22,0	77,5	5,0	0,108

Im Kupfervoltameter abgeschieden 15,53 g Cu = 3,907 g O.
Im Elektrolyten entstand aktiver
Sauerstoff . . . 2,775 g = 71,04 % Stromausbeute,
aus den Gasanalysen gefunden 77,3 „ „
auf den Angriff der Anode entfallen also . . . . 6,3 % der Stromarbeit.

Versuch 2.

Zeit seit Beginn der Elektrolyse Stunden	Reduktion in %	Sauerstoffentwicklung in %	Stromausbeute aus der Gasanalyse	% der Stromarbeit zur Kohlensäureentwicklung verbraucht	Gramm Hypochloritsauerstoff in 100 ccm
1/2	0,4	16,0	83,6	--	0,092
1	0,5	23,9	75,6	0,8	0,128
2	0,2	27,9	71,9	1,8	0,136
3	0,5	24,6	74,9	3,6	0,112
4	0,9	21,7	77,4	4,3	0,108
6	0,5	22,8	76,7	5,5	0,104

Im Kupfervoltameter abgeschieden 15,54 g Cu = 3,909 g O.
Im Elektrolyten entstand aktiver
Sauerstoff . . . 2,656 g = 67,9 % Stromausbeute,
aus der Gasanalyse gefunden 76,3 „ „
auf den Angriff der Anode entfallen also . . . . 8,4 % der Stromarbeit.

1) Diese Zeitschr. 7, 975.

Das ganze Gepräge des Verlaufes der Elektrolyse einer neutralen Alkalichloridlösung stimmt, wie man sieht, an einer Graphitanode mit dem an einer Anode aus amorphem Kohlenstoff von Sprösser beobachteten überein, ein Ergebnis, welches angesichts der Porosität des Graphits ja nur zu erwarten war. Jedoch ist bei dem amerikanischen Graphit der auf den Angriff der Anode entfallende Betrag der Stromarbeit — 7,4 % im Mittel beider Versuche — niedriger als die unter den gleichen Arbeitsbedingungen von Sprösser bei amorphen Kohlen und auch bei dem französichen Graphit gefundenen Werte. Die letztere Thatsache darf nicht überraschen, da auch Moissan fand, dass die Geschwindigkeit des Angriffs von Oxydationsmitteln auf Graphite eine sehr verschiedene sein kann, je nach der Temperatur, der sie im elektrischen Ofen ausgesetzt waren[1]).

Den geringen Angriff, welchen der Graphit als Anode bei der Alkalichloridelektrolyse erfuhr, entspricht der niedrige Kohlensäuregehalt der aus der Zelle entweichenden Gase. Derselbe hielt sich auf den bei obigen Versuchen beobachteten Endwerten, auch als die Stromwirkung auf 24 Stunden ausgedehnt wurde.

Diese hohe chemische Widerstandfähigkeit behält eine Graphitanode auch bei längerer Einwirkung einer höheren Stromdichte bei. In Versuch 3 wurde an einer Anode von 1 qdm gesamter Oberfläche während 100 Stunden mit einer Stromstärke von 12 Amp., also einer Stromdichte von 0,12 Amp/qcm bei 45° Kaliumchlorat aus einer neutralen, chromathaltigen Chlorkaliumlösung dargestellt. Bei einer Spannung von 3,25 bis 3,40 Volt wurde hierbei eine Stromausbeute von 57 Proz. der theoretischen beobachtet, während bei derselben Strommenge, Stromdichte und Temperatur an einer Platinanode eine Stromausbeute von 66 % erhalten wurde. Kleine, vom Graphit abgefallene Teilchen färbten das Kaliumchlorid grau, liessen sich aber ohne alle Umstände durch eine Umkrystallisation beseitigen.

1) Vergl. Moissan, Der elektrische Ofen, deutsch von Th. Zettel, S. 85, und ferner die Beobachtungen von Fitzgerald (Journ. Soc. Chem. Ind. 20, 443—445) über die grosse chemische Widerstandsfähigkeit des Acheson-Graphits.

b) Verhalten einer Graphitanode bei der Elektrolyse 20prozentiger Schwefelsäure bei 18°.

Versuch 4.

Zeit seit Beginn der Elektrolyse Stunden	Von der anodischen Stromarbeit wurden aufgewandt zur		
	Entwicklung von Sauerstoff in %	Oxydation des Graphits in %	Entwicklung von Kohlensäure in %
1/2	6,3	93,7	38,6
1	6,8	93,2	52,6
2	6,3	93,7	60,2
3 1/4	3,0	97,0	63,8
5 1/2	5,5	94,5	63,8
7	4,0	96,0	63,0
9	4,1	95,9	66,0
25	4,8	95,2	64,3

Dieser Versuch lehrt, dass der Angriff, welchen der Graphit bei der Elektrolyse 20prozentiger Schwefelsäure erfährt, nicht geringer ist als derjenige, welchen Anoden aus amorphem Kohlenstoff unter solchen Bedingungen erleiden.

Dabei ist die durch mechanischen Abfall eintretende Zerstörung des Graphits verhältnismässig unbedeutend. Während der Elektrolyse färbte sich die Lösung schwarz, klärte sich aber nach Stromunterbrechung wieder vollkommen, indem sich reichliche Mengen von Graphitpulver zu Boden setzten. Das Gewicht des Niederschlages belief sich auf 6,75 g. Nach den Gasanalysen sollten bei Versuch 4 und 5 6 g Graphit verbrannt sein, wenn die Verbrennung vollständig zu Kohlensäure führte. Bedenkt man, dass in der abgefallenen Substanz auch das entstandene Graphitoxyd enthalten sein muss, und dass sich aus Sprössers Versuchen für amorphe Kohlen bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure das Verhalten der Gewichtsverluste durch chemischen Angriff und mechanischen Zerfall bestenfalls zu 1 : 2,5 berechnet, so erweist sich der Graphit in Hinsicht auf die die Oxydation begleitende mechanische Zerstörung als sehr günstig.

Der anodische Sauerstoff, welcher bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure eine Graphitanode verbrennt, geht, wie Versuch 4 lehrt, zu etwa $^2/_3$ in Kohlensäure über. Das Schicksal des noch fehlenden Drittels liess sich nicht mit Gewissheit feststellen. Sehr wahrscheinlich ist ja, das eine beträchtliche Menge Graphitoxyd entstanden war, doch liess sich dasselbe von dem umhüllenden Graphitpulver nicht trennen. Permanganat reduzierende organische Verbindungen fanden sich nicht im Elektrolyten. Dass aber auch an Graphitanoden die Oxydationsvorgänge ziemlich verwickelte sein müssen, lehrte die Thatsache, dass ähnlich, wie es Sprösser schon bei amorphen Kohlen fand, die Zellengase stets von Kupferchlorür nicht absorbierbare, bei der Verbrennung aber Kohlensäure liefernde, also wohl aus Kohlenwasserstoffen bestehende Bestandteile enthielten. Das Volumen der auf diese Weise nachträglich sich ergebenden Kohlensäure betrug etwa 5 % des an der Anode verbrauchten Sauerstoffs.

Von den aus amorpher Kohle stets in reichlicher Menge enthaltenen, durch schwach alkalisches Wasser lösbaren, braunen Humus-Substanzen entstand aus der Graphitanode keine Spur, ein Zeichen, dass die Umwandlung der Kohle in Graphit bei dem mir vorliegenden Material eine ganz vollständige war.

c) Verhalten einer Graphitanode gegen doppelt-normale Natronlauge.

Versuch 5. Temperatur 20 Grad.

Zeit seit Beginn der Elektrolyse Stunden	Von der anodischen Stromarbeit wurden verbraucht zur	
	Entwicklung von Sauerstoff in %	Oxydation des Graphits in %
2	100,0	0,0
6	98,0	2,0
8	97,4	2,6
24	98,0	2,0

Versuch 6. Temperatur 60 bis 70 Grad.

Zeit seit Beginn der Elektrolyse Stunden	Von der anodischen Stromarbeit wurden verbraucht zur	
	Entwicklung von Sauerstoff in %	Oxydation des Graphits in %
1	75,6	24,4
2	69,3	30,7
7	70,3	29,7

Bei der Elektrolyse von Natronlauge kann also bei gewöhnlicher Temperatur eine Anode aus Graphit als nahezu unangreifbar bezeichnet werden. Vor allem bleiben hier die unliebsamen Störungen völlig aus, welche bei Benutzung von Anoden aus amorpher Kohle durch das Auftreten der braunen, alkalilöslichen Oxydationsprodukte der Kohle hervorgerufen werden. Selbst in der Wärme, wo die Angreifbarkeit des Graphits auch in Natronlauge schon lebhafter wird, färbt sich der Eelektrolyt höchstens schwach gelblich.

Während man bei der Elektrolyse alkalischer Lösungen Anoden aus amorphem Kohlenstoff durchaus vermeiden muss, werden hier solche aus Graphit also sehr zweckmässig sein. Wie mir die „International Acheson-Graphite-Company“ mitteilte, benutzt man in den Vereinigten Staaten bei der Elektrolyse der bei der Goldextraktion erhaltenen Kaliumgoldcyanidlösung Anoden aus Graphit und hat dabei hinsichtlich ihrer Haltbarkeit und der von ihnen verursachten nur sehr geringen Störungen im Verlauf der Elektrolyse die besten Erfahrungen gemacht.

Die folgende Uebersicht enthält eine Zusammenstellung der in bestimmten Elektrolyten zur Oxydation von Anoden aus Acheson-Graphit und aus amorphen Kohlen aufgewendeten Anteile der Stromarbeit.

Elektrolyt	Zur Oxydation der Anode werden von der Stromarbeit verbraucht	
	bei Graphit	bei amorphen Kohlen[1])
Doppelt normale (achtproz.) Natronlauge von 20°	2%	50—78% ausnahmsweise 14%
20prozentige Lösung von reinem Chlornatrium, chromathaltig, 60° warm	7,4%	12—41%
20prozentige Schwefelsäure von 18°	94—96%	85—97%

Es ergiebt sich: Der Unterschied in der Oxydierbarkeit des Graphits und der amorphen Kohlen durch anodischen Sauerstoff ist kein konstanter, sondern je höher die Hydroxylkonzentration eines Elektrolyten ist, und je niedriger also das Anodenpotential liegt, bei welchem der Sauerstoff an der Anode auftritt, um so mehr übertrifft der Graphit in seiner chemischen Widerstandsfähigkeit auch die beste amorphe Kohle. Bei einem so hohen Anodenpotential, wie es in verdünnter Schwefelsäure herrscht, ist der Unterschied verschwunden, hier wird an Graphit wie an amorpher Kohle nahezu der ganze vom Strom sonst gelieferte Sauerstoff zur Verbrennung des Kohlenstoffs der Anode verwendet.

Diese Unterschiede würden sich auch bemerkbar machen, wollte man bei der technischen Alkalichloridelektrolyse die bisher benutzten Anoden aus guter amorpher Kohle gegen solche aus Graphit auswechseln. Bei der Herstellung von Bleichlaugen, wo der Hypochloritgehalt der Lösung eine nur sehr geringe Wasserstoffionenkonzentration an der Anode aufkommen lässt, würde solcher Ersatz in Hinsicht auf den chemischen Angriff vorteilhafter sein als bei der elektrolytischen Chlordarstellung, bei welcher an Graphit- wie an Kohlenanoden eine geringe Salzsäurekonzentration herrschen muss. Vom Standpunkt der Technik kommen natürlich noch andere Gesichtspunkte in Betracht, unter denen, zumal der Preis des künstlichen Graphits von dem für die besten Handelswaren von Anoden aus amorpher Kohle zur Zeit berechneten verhältnismässig wenig abweicht, der geringe Abfall und die leichte mechanische Bearbeitung, durch welche Graphitanoden ausgezeichnet sind, nicht in letzter Linie zu deren Gunsten spricht.

Graphitanoden sind nun aber, wie die Versuche lehren, bei der Alkalichloridelektrolyse keineswegs unangreifbar; sie würden nach längerer Zeit verbraucht sein und müssten dann unter Betriebsstörung erneuert werden. Daher bleibt das Platin, bezw. das durch seine besondere chemische Widerstandsfähigkeit ausgezeichnete Platiniridium das ideale Anodenmaterial der Alkalichloridelektrolyse. Es dürfte neben seiner bisherigen Verwendung in der Hypochlorit- und Chloraterzeugung zur Zeit um so eher eine technische Bedeutung auch für die elektrolytische Gewinnung des Chlors beanspruchen, als es den andauernden Bemühungen unserer Platinindustrie gelungen ist, Platiniridiumanoden von so geringem Platingewicht herzustellen, dass ihr Anschaffungspreis sie mit Kohlenanoden konkurrenzfähig macht. Es mag daher erlaubt sein, bezüglich dieser Elektroden im Anschluss an das Vorangegangene noch einiges zu erwähnen.

Die Schwierigkeiten, welche früher der Herstellung von Platiniridiumanoden von grosser Oberfläche bei möglichst geringem Gewicht entgegenstanden, waren von zweierlei Art. Einerseits zeigten sehr dünne Bleche des genannten Materials die Neigung, leicht zu brechen und zu reissen. Es ist das Verdienst der Firma W. C. Heraeus in Hanau den Grund dieses Uebelstandes in einem Rutheniumgehalt der Materialien erkannt und infolgedessen ein Verfahren zur technischen Abscheidung des Rutheniums aus dem Iridium ausgearbeitet zu haben.

1) Vergleiche die angeführten Untersuchungen Sprössers.

Möglichst reines Platin und Iridium geben Legierungen von hoher Zähigkeit und Festigkeit, welche, ohne diese Eigenschaften zu verlieren, zu äusserst dünnen Blechen ausgewalzt werden können.

Eine zweite Schwierigkeit, welcher man bei der Benutzung sehr dünner Platiniridiumbleche als Anoden begegnet, besteht darin, dass grösseren Flächen dieses Materials einerseits die notwendige Steifigkeit fehlt, anderseits für solche, bei der verhältnismässig geringen elektrischen Leitfähigkeit des Platiniridiums, eine gleichmässige Stromverteilung zumal bei hoher Stromdichte unsicher wird. Beiden Mängeln begegnet die genannte Firma in der Weise, dass man in ein unten zugeschmolzenes Glasrohr einige sehr dünne, einander parallel und senkrecht zum Glasrohr angeordnete Platiniridiumdrähte einschmilzt und darauf einen etwa 2 cm breiten Streifen einer nur 0,0075 mm starken Folie aus Platiniridium aufschweisst. Kupferkabel, welche in dem Glasrohr stecken und durch einen Tropfen Lot mit den eingeschmolzenen Platindrähten verbunden sind, besorgen die Stromzuführung. So gelingt es, Elektroden zu erhalten, welche bei befriedigender Steife eine einseitige Oberfläche von etwa 1 qdm haben, also eine Gesamtoberfläche von 2 qdm bieten und doch nur 2 g Platiniridium, welches zumeist 90 % Platin und 10 % Iridium enthält, zu ihrer Herstellung benötigen. Bedenkt man, dass die bisher gebrauchten Platinelektroden meist aus 0,03 bis 0,05 mm starkem Platinblech bestanden, also das 4- bis 6,5fache an Platingewicht gegenüber den neuen Elektroden enthielten, so springt die grosse Bedeutung derselben in die Augen.

Mit Rücksicht auf diese habe ich einige Dauerversuche vornehmen lassen, um die Elektroden aus Platiniridiumfolie auf ihre Haltbarkeit und Leitfähigkeit zu prüfen. Herr Dr. A. Chilesotti hat diese ausgeführt, und ich möchte ihm auch hier für die dabei bewährte Sorgfalt meinen besten Dank aussprechen. Es wurde eine Elektrode der neuen Art sowohl als Anode wie als Kathode zur Herstellung von Kaliumchlorat in einer neutralen, chromathaltigen Chlorkaliumlösung benutzt, wobei die Temperatur etwa 45 ^{0}, die Stromdichte mindestens 1000 Amp/qm betrug. Obgleich im ganzen 2500 Ampèrestunden durch diese Elektrode hindurchgesandt wurden, liess sie nicht den geringsten Schaden erkennen. Ebenso haltbar erwiesen sich bei längerem Laboratoriumsgebrauch zwei andere Elektroden. Bei höheren Temperaturen als der genannten wurden keine Versuche ausgeführt. Die Leitfähigkeit einer der aus dünnster Folie hergestellten Elektroden war nicht geringer als die einer Platiniridiumanode von derselben Form und Grösse, und einer Stärke von 0,2 mm, welche die Stromzuführung durch einen an ihrer oberen Kante angeschweissten Platiniridiumdraht erhielt; für die Spannung am Bade war es gleichgültig, ob die eine oder die andere Elektrode benutzt wurde. Diese Ergebnisse regten den Wunsch an nach einer genauen Kenntnis der chemischen Beständigkeit dünnster Platiniridiumbleche zumal für solche Fälle, in denen sich an ihnen Chlor entwickelt. Herr Dr. Denso, welcher diese Versuche übernommen hat, wird in der folgenden Mitteilung selbst über seine Ergebnisse berichten.

(Eingegangen: 11. Februar.)

UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE WIDERSTANDSFÄHIGKEIT VON PLATINIRIDIUM-ANODEN BEI DER ALKALICHLORID-ELEKTROLYSE.

Von *P. Denso.*

(Aus dem elektrochemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.)

Platiniridiumlegierungen sind bezüglich ihres chemischen und physikalischen Verhaltens schon so eingehend untersucht worden, dass ihre Eigenschaften als genügend bekannt angesehen werden können. Haber[1]) hat die Elektrolyse von Salzsäure verschiedener Konzentration bei verschiedenen Temperaturen mit Elektroden aus Platin und Platiniridium ausgeführt und gefunden, dass 10 % und 25 % Iridium haltende Legierungen als Anoden verwendet, nicht angegriffen werden; jedoch kamen bei diesen Versuchen nur geringe Strommengen (bis

1) Zeitschr. für anorg. Chem., **16**, 1898, 438ff.

3 Ampèrestunden) zur Verwendung. Es war nun von Interesse, festzustellen, ob auch bei langer Beanspruchung, und besonders unter Verwendung von Anoden, die bis zu ausserordentlicher Dünne ausgewalzt waren, die Abnutzung eine derartig geringe ist, dass solche Elektroden mit Vorteil bei der technischen Alkalichlorid-Elektrolyse Verwendung finden können, eine Verwendung, die bis jetzt wegen des ausserordentlich hohen Anlagekapitals nur eine beschränkte sein konnte. Dieses Anlagekapital würde bei Verwendung der so dünn ausgewalzten Elektroden bedeutend reduziert werden, und, falls die chemische Widerstandsfähigkeit der Anode und ihrer Montierung eine genügend grosse ist, würden derartige Elektroden wohl berufen sein, in gewissen Fällen die Kohlenelektroden zu verdrängen. Die Ergebnisse der Untersuchung zeigen volle Uebereinstimmung mit den seinerzeit von Haber gefundenen Resultaten.

Die Versuche wurden mit einer Serie Platiniridiumelektroden in zwei verschiedenen Grössen, die aus Platiniridiumlegierungen von 7,6 bis 15 % Iridiumgehalt bestanden und die die Firma W. C. Heraeus in Hanau a. M. in liebenswürdigster Weise zur Verfügung gestellt hatte, ausgeführt. Die Elektrodenbleche besassen eine Dicke von nur 0,007 mm und waren an einen Zuleitungsdraht von 1 mm Durchmesser, der aus der gleichen Legierung besteht, angeschweisst. Die grösseren Elektroden hatten bei einer Breite von 40 mm eine Länge von 125 mm, so dass die beiderseitige Oberfläche 1 dcm^2 betrug; die kleineren waren 20 mm breit und 125 mm lang, hatten also eine beiderseitige Oberfläche von 0,5 dcm^2. Ihr Zuleitungsdraht war so lang, dass er nach einmaliger rechtwinkliger Biegung weit über das Elektrodengefäss hinausragte. Um auch bei den grösseren Elektroden, deren Zuleitungsdraht kürzer war, einwandfreie Resultate zu erzielen, diente ein breiter angeschweisster Platinstreifen als Zuleitung.

Unter verschiedenen Bedingungen fand die Benutzung der beschriebenen Elektroden zur Chloralkalielektrolyse statt, und zwar wurde ausgeführt:

Elektrolyse einer konzentrierten Chlorkaliumlösung bei 20° ohne Diaphragma.

Elektrolyse einer konzentrierten Chlorkaliumlösung bei 80° ohne Diaphragma.

(Die Chlorkaliumlösungen hatten hierbei einen Zusatz von 2 % gelbem chromsauren Kali.)

Elektrolyse einer konzentrierten Chlornatriumlösung bei 20° mit Diaphragma.

Elektrolyse einer konzentrierten Chlornatriumlösung bei 80° mit Diaphragma.

Bei der Elektrolyse dieser Chlornatriumlösungen befand sich die Anode in einem grossen Flüssigkeitsquantum (etwa 7 Liter), während die Kathoden aus Eisenblech in grosse Thonzellen eingetaucht waren, deren Inhalt, sobald die Natronlauge eine gewisse Konzentration erreicht hatte, entfernt wurde, worauf eine Neufüllung mit konzentrierter Chlornatriumlösung stattfand.

Nach Beendigung dieser Versuche ging man über zur Elektrolyse 20prozentiger Salzsäure bei einer Temperatur von 80°, da ja das aus Salzsäure entwickelte Chlor auf Platin- und Platiniridinm-Anoden eine energischere Wirkung ausübt, als das aus Chloridlösungen abgeschiedene. Die Versuchsanordnung war derart, dass die untersuchte Anode sich zwischen zwei Kathoden befand.

Die Resultate aller dieser Versuche finden sich in der folgenden Tabelle zusammengestellt, zu deren Verständnis noch folgendes bemerkt sei: Unter Oberfläche = O ist stets die beiderseitige der Anode verstanden. I bezeichnet die Stromstärke in Ampère, d die Stromdichte pro Quadratdecimeter. Die Bestimmung der Ampèrestunden = Ah. geschah mit Ausnahme des Versuches 1, bei dem das Kupfervoltameter zur Verwendung kam, durch Multiplikation der konstant gehaltenen Stromstärke I mit der genau gemessenen Zeit. T bedeutet die Temperatur des Elektrolyten.

Die verschiedenen Platiniridiumlegierungen wurden von der Firma W. C. Heraeus zunächst annähernd genau im gewünschten Verhältnisse zusammengeschmolzen und nachträglich genau analysiert. Die mitgeteilten Prozentgehalte sind die Resultate der von der genannten Firma freundlichst ausgeführten Analysen.

Zu den einzelnen Versuchen ist noch folgendes zu bemerken:

Bei Versuch 1 bis 3 wurde ein und dieselbe Elektrode benutzt (die Gewichtsdifferenz beruht auf der verschiedenen Länge der angeschweissten

Nr. des Versuchs	Elektrode	Elektrolyt	Stromverhältnisse	Gewichtsverhältnisse der Elektroden.			
1	10% Ir	Chlorkalium, ohne Diaphragma	$I = 10{,}5$	Zu Anfang: 4,8745 g			
	$O = 1$ dcm²	$T = 20 - 50°$	$d = 10{,}5$	nach 800 Ah.: 4,8744 „		Abnahme:	0,0001 g
2	10% Ir	Chlorkalium, ohne Diaphragma	$I = 30$	Zu Anfang: 6,7705 „			
	$O = 1$ dcm²	$T = 80°$	$d = 30$	nach 1200 Ah.: 6,7700 „		„	0,0005 „
3	10% Ir	Chlornatrium, mit Diaphragma	$I = 10$	Zu Anfang: 8,4525 „			
	$O = 1$ dcm²	$T = 20°$	$d = 10$	nach 240 Ah.: 8,4525 „		„	0,0000 „
4	9,5% Ir	Chlornatrium, mit Diaphragma	$I = 20$	Zu Anfang: 9,8910 „			
	$O = 1{,}2$ dcm²	$T = 80°$	$d = 16{,}7$	nach 200 Ah.: 9,8875 „		„	0,0035 „
				„ 400 „ 9,8871 „	weitere	„	0,0004 „
5	7,63% Ir	20% HCl	$I = 10$	Zu Anfang: 5,4061 „			
	$O = 0{,}5$ dcm²	$T = 80°$	$d = 20$	nach 70 Ah.: 5,4051 „		„	0,0010 „
				„ 140 „ 5,4044 „	„	„	0,0006 „
				„ 210 „ 5,4044 „	„	„	0,0000 „
6	9,5% Ir	20% HCl	$I = 5$	Zu Anfang: 5,6588 „			
	$O = 0{,}5$ dcm²	$T = 80°$	$d = 10$	nach 10 Ah.: 5,6559 „		„	0,0029 „
				„ 50 „ 5,6552 „	„	„	0,0007 „
				„ 80 „ 5,6550 „	„	„	0,0002 „
7	9,5% Ir	20% HCl	$I = 10$	Zu Anfang: 5,6620 „			
	$O = 0{,}5$ dcm²	$T = 80°$	$d = 20$	nach 10 Ah.: 5,6620 „		„	0,0000 „
				„ 35 „ 5,6620 „	„	„	0,0000 „
				„ 95 „ 5,6620 „	„	„	0,0000 „
8	9,88% Ir	20% HCl	$I = 10$	Zu Anfang: 5,3367 „			
	$O = 0{,}5$ dcm²	$T = 80°$	$d = 20$	nach 70 Ah.: 5,3360 „		„	0,0007 „
				„ 140 „ 5,3360 „	„	„	0,0000 „
9	15,05% Ir	20% HCl	$I = 10$	Zu Anfang: 5,3700 „			
	$O = 0{,}5$ dcm²	$T = 80°$	$d = 20$	nach 70 Ah.: 5,3695 „		„	0,0005 „
				„ 140 „ 5,3660 „	„	„	0,0035 „
				„ 200 „ 5,3658 „	„	„	0,0002 „

Platinzuleitungsstreifen), von Versuch 4 ab kam für jeden Versuch eine andere Elektrode zur Verwendung.

Zu Versuch 4. Die Kathodenlauge wurde stündlich aus den Thonzellen entfernt und durch frische konzentrierte Chlornatriumlösung ersetzt.

Zu Versuch 7. Diese Elektrode hatte vor Benutzung 15 Stunden in konzentrierter Salzsäure gelegen, ohne eine Gewichtsabnahme zu zeigen.

Zu Versuch 8. Diese Elektrode hatte gemäss der Angaben der Firma Heraeus einen Zusatz von 9,88% „technisch“ reinen Iridiums, alle übrigen einen solchen von reinstem Iridium. Ein wesentlicher Unterschied zwischen diesem technisch reinen und dem reinsten Material ist kaum zu machen. In ersterem befinden sich zwar grössere Mengen von Rh, Ru, Fe und Cu als in dem letzteren, jedoch sind es in beiden Fällen sehr geringe Mengen, und die ausgeführten Untersuchungen ergeben auch kein abweichendes Verhalten. Näheres über diese Verhältnisse siehe Mylius und Foerster: Ueber die Herstellung und Beurteilung von reinem Platin. Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft **25**, 4, 1892, 665ff.

Zu Versuch 9. Diese Elektrode zeigt nach den zweiten 70 Ampèrestunden eine grössere Abnahme (0,0035 g), die dadurch erklärt werden könnte, dass gewisse mechanisch inhomogene Stellen vorhanden waren, die erst nach längerer Beanspruchung nachgaben. Für diese Erklärung spricht das Auftreten von kleinen Löchern in der Elektrode. Nach Beseitigung dieser weniger widerstandsfähigen Stellen zeigt dann die Elektrode das gleiche Verhalten wie die übrigen.

Bei Betrachtung der Resultate fällt sofort der Umstand auf, dass nur solche Versuche uns ein genaues Bild des Verhaltens der Elektroden geben können, bei denen von Zeit zu Zeit Wägungen vorgenommen wurden, denn, wie die Tabelle weiter zeigt, konnten bei fast allen

Elektroden gewisse Gewichtsverluste konstatiert werden, die aber derartig sind, dass sie zu Beginn einen höchsten Wert aufweisen, der allmählich nach Null konvergiert. (Ueber eine Abweichung und deren wahrscheinlichste Erklärung siehe oben Bemerkung zu Versuch 9.) Dieses Verhalten sagt uns, dass man bei Prüfung derartiger Elektroden nicht so vorgehen darf, dass man den Gewichtsverlust nach Verlauf einer bestimmten grossen Zahl Ampèrestunden feststellt und nach der Grösse dieses Verlustes die Widerstandsfähigkeit beurteilt, weil man auf diese Weise keine vergleichbaren und sicheren Resultate erzielt. Das oben angegebene Verhalten ist so zu erklären, dass durch das mechanische Auswalzen der Bleche eine Oberflächenschicht oder lokalisierte Stellen geringerer Widerstandsfähigkeit entstehen, nach deren mechanischer oder chemischer Beseitigung die Elektrode weitere Gewichtsverluste nicht mehr erleidet. Die Versuche 1 bis 3, bei denen Zwischenwägungen nicht gemacht wurden, zeigen doch, dass die benutzten Elektroden von ausserordentlicher chemischer Widerstandsfähigkeit sind, wie es ja auch die späteren Versuche mit 20 % Salzsäure bei 80° bestätigen. Ferner sieht man, dass ein wesentlicher Unterschied zwischen Elektroden von 7,5 % mit 15 % Iridiumgehalt nicht besteht, ein Umstand, der um so bemerkenswerter ist, weil die ersteren in Königswasser sich leicht und schnell lösen, was bei den letzteren nicht mehr zutrifft.

Fassen wir mit kurzen Worten die Ergebnisse der gesamten Versuche zusammen, so müssen wir sagen, dass die bis zu der ausserordentlich geringen Dicke von 0,007 mm ausgewalzten Platiniridiumelektroden auch bei langer Beanspruchung und den stärksten, bei der Chloralkali-Elektrolyse auftretenden Angriffen eine derartige chemische Widerstandsfähigkeit aufweisen, dass ihrer Anwendung in der technischen Chloralkali-Elektrolyse in dieser Hinsicht keine Bedenken entgegenstehen.

(Eingegangen: 11. Februar.)

ERWIDERUNG AUF: „BEMERKUNGEN ZU VERSUCHEN DES HERRN URBASCH“ VON PROF. DRUDE.

Von Dr. *O. Urbasch.*

Herr Prof. Drude hat in dieser geschätzten Zeitschrift unter dem Titel „Bemerkungen zu Versuchen des Herrn Urbasch“ einen als Kontrollexperiment bezeichneten Versuch beschrieben, welcher darthun sollte, dass ein sehr wichtiges Experiment meiner Dissertation auf einem Irrtum beruhe.

Ich statte zunächst Herrn Prof. Drude meinen besten Dank dafür ab, dass er durch seinen Artikel die wissenschaftliche Debatte über diesen Versuch aus den Hörsälen der Universität von Giessen in diese geschätzte Zeitschrift verlegt hat.

Ehe ich zu den Ausführungen des genannten Artikels Stellung nehme, will ich den Versuch beschreiben, wie ich denselben auszuführen pflege.

In dem Krystallisierschälchen A (Fig. 56) werden zwei Elektrolyte übereinander geschichtet und zwischen die Magnetpole P_1 und P_2 von ungleichem Querschnitt gebracht. In dem mit divergenten Kraftlinien erfüllten Zwischenraum *abcd* beginnt die Flüssigkeit im Schälchen zu rotieren. Der Rotationssinn derselben ändert sich, wenn das Magnetfeld kommutiert wird.

Fig. 56.

Am besten gelingt dieser Versuch, wenn man konzentrierte H_2SO_4 mit destilliertem Wasser (an Stelle von verdünnter H_2SO_4) übergiesst. Ich betone hier mit Nachdruck, dass das charakteristische Merkmal dieses Experimentes in dem Umstand zu erblicken ist, dass kein

irgendwie durch ein Metall geschlossener Stromkreis besteht, dass also der Pol P_1 nicht in die Flüssigkeit eintaucht.

Nachdem Herr Professor Drude die Beschreibung dieses Versuches in einem Entwurf zu meiner Dissertation gelesen und ich ihm das Experiment auch gezeigt hatte, stellte er darüber eine Theorie auf, von deren Unvereinbarkeit mit dem Grundgesetz der Aktion und Reaktion ich ihn zu jener Zeit nicht überzeugen konnte. Der genannte Herr hat nun seinen damaligen Fehlschluss nach dem Misslingen seines als Kontrollversuch bezeichneten Experimentes richtiggestellt, so dass ich hier jene Anschauung wiedergeben werde, die zur Entdeckung der in Rede stehenden Erscheinung geführt hat.

Ehe ich jedoch dazu übergehe, will ich die Versuchsausführung Professor Drudes besprechen und das Phänomen unzweifelhaft durch das Experiment feststellen.

In dem citierten Artikel heisst es: „Ich (Prof. Drude) habe den Diffusionsversuch des Herrn Urbasch wiederholt mit einem ‚kräftigen' Elektromagneten mit der in der Figur angedeuteten Gestalt, welcher für diese Versuche etwas zweckmässiger war, als der von Urbasch konstruierte Elektromagnet." Es folgt nun die Beschreibung des Apparates, und es heisst weiter: „Die Feldstärke in ihm ist dann nach der Berechnung etwa 1800 absolute Einheiten." Herr Professor Drude führt nun mit seinem Apparat das Experiment aus, es misslingt, und Drude zieht aus dem negativen Resultat den Schluss, dass der in der Dissertation beschriebene Versuch auf einem Irrtum beruhe, was nicht nur aus seinem Kontrollversuch, sondern auch aus seiner Theorie folge.

Ich bemerke hierzu, dass Herr Professor Drude seine Angabe, einen kräftigen Elektromagneten angewendet zu haben, durch die Anführung der Feldstärke von 1800 [1]) absoluten Einheiten selbst widerlegt; denn mit 1800 absoluten Einheiten beginnt man das Schmiedeeisen eben zu magnetisieren und befindet sich im untersten Teil des rasch ansteigenden Astes der Magnetisierungskurve. Diese überaus schwache Magnetisierung ist der Fehler des Drudeschen Apparates. Die Disposition des magnetischen Kreises ist so gewählt, dass die Kraftlinien auf den Ionenbahnen senkrecht stehen, und mit Rücksicht auf diesen Umstand sagt Herr Professor Drude, dass ein derartiger Apparat zweckmässiger sei als ein solcher mit divergenten Kraftlinien. Dieser Meinung habe ich auch in meiner Dissertation Ausdruck gegeben, jedoch mit der Einschränkung, dass solche Apparate für quantitative Messungen geeigneter wären. Für qualitative Versuche räume ich den Apparaten mit divergentem Kraftfeld den ersten Platz ein, besonders dann, wenn der eine Pol gegen den andern verstellbar angebracht ist, weil die Versuchsbedingungen leicht geändert werden können, was besonders für diese neuen, wenig erforschten Phänomene und andere in der Dissertation beschriebene Versuche von Nutzen ist, da ja bei denselben auch die Vertikalkomponente gebraucht wird. Die letzteren Apparate gestatten aber auch trotz grosser Berührungsfläche der Elektrolyte [1]), die Pole auf wenige Millimeter anzunähern, was im Vergleiche zu den ersteren Instrumenten eine bedeutende Ersparnis an Ampèrewindungen bedeutet. Der Apparat von Professor Drude braucht z. B. 35000 Ampèrewindungen, damit bei 2,5 cm Luftlänge eine kräftige Magnetisierung erzeugt wird.

Einen grossen Fehler besitzt jedoch der von mir für diese Experimente angewendete Apparat, nämlich, dass 1. sein magnetisches Feld an verschiedenen Stellen verschiedene Empfindlichkeit zeigt, 2. bei einem bestimmten Polabstand in einer gewissen Höhe der Trennungsfläche der Rotationssinn der Elektrolyte ohne Kommutation des Magnetfeldes geändert wird. Die Ursachen dieser Erscheinungen sind in der Form des Kraftfeldes zu suchen, wie dies an der Hand von Fig. 57 und 58 erläutert werden soll. In Fig. 57 ist der Kraftlinienverlauf zwischen den Polen *NS* bei einem Abstand von beiläufig 1 cm ungefähr angedeutet. Die Trennungsfläche

1) Ein Druckfehler, dass es an Stelle von 1800, 18000 heissen sollte, ist ausgeschlossen, wie man sich durch Nachrechnung des im Artikel beschriebenen Magnetkreises überzeugen kann.

1) Das Drehungsmoment, welches bei diesem Experiment erzeugt wird, ist offenbar proportional der Feldstärke und der Stromstärke. Da aber die letztere der Grösse der Berührungsfläche proportional ist, so muss man trachten, die Apparate so zu konstruieren, dass die Trennungsfläche der Elektrolyte gross wird.

der beiden Elektrolyten nehme das eine Mal die Lage T_1, das andere Mal die Lage T_2 ein. In Bezug auf diese beiden Lagen besitzt das Kraftfeld verschiedene Neigung und seine horizontale Komponente ist bei T_1 grösser als bei T_2. Dieser Umstand bedingt, dass die Rotationsgeschwindigkeit der Flüssigkeit im Schälchen in dem Maasse wächst, als sich die Trennungsfläche aus der Lage T_2 gegen T_1 annähert. Die

Fig. 57.

empfindlichste Stellung kann man durch Probieren finden, indem man in das Krystallisierschälchen A (Fig. 56) immer mehr und mehr von dem am Boden befindlichen Elektrolyten eingiesst, den Pol P_1 entsprechend verschiebt

Polbohrung

Fig. 58.

und die Rotationsgeschwindigkeit beobachtet. Die grösste Drehungsgeschwindigkeit entspricht der grössten Empfindlichkeit des Apparates.

In Fig. 58 ist der Kraftlinienverlauf bei 6,5 mm Polabstand gezeichnet. Hat die Trennungsfläche die Stellung T_1, so ist die horizontale Komponente des Kraftfeldes radial nach aussen gerichtet, und die Flüssigkeit des Schälchens hat einen bestimmten Rotationssinn. Befindet sich dagegen die Trennungsfläche in T_2, so ist die horizontale Komponente innerhalb der Kraftlinien 1 und 2 radial nach aussen, zwischen den Kraftlinien 3 und 4 radial nach innen gerichtet. Giebt man daher auf den Pol S ein Schälchen von genügender Grösse und erzeugt in der Lage T_2 die Trennungsfläche, so kann man in der Flüssigkeit zwei Drehungen, entsprechend den Richtungen der Horizontalkomponenten, beobachten. Eine einzige Drehung tritt nur dann auf, wenn das Schälchen infolge seiner Kleinheit nur den Kraftfluss zwischen 3,3 aufnimmt. Den zuletzt besprochenen Uebelstand könnte man in einfacher Weise durch die Anbringung einer axialen Bohrung von entsprechender Grösse im Pole S beseitigen (Fig. 58). Die Rotationsrichtung der Elektrolyten entspricht einem Strom, der z. B. bei Uebereinanderschichtung von verdünnter und konzentrierter Schwefelsäure von der ersteren zur letzteren zu fliessen scheint.

Damit nun das von Professor Drude angefochtene Experiment absolut feststeht, habe ich in Gemeinschaft mit Herrn Dr. L. Landolt, Chefchemiker der Società Anonima, Ingenieur L. Vogel, das Experiment wiederholt, und zwar mit der Vorsicht, dass der Pol P_1 mit einem kleinen Krystallisierschälchen umgeben wurde[1]). In ein grösseres Schälchen wurde konzentrierte Schwefelsäure und auf diese Wasser gegossen und es wurde eine sehr deutliche Rotation festgestellt, welche ihren Drehungssinn mit der Kommutierung des magnetischen Feldes änderte.

Es steht also trotz des Kontrollversuches und trotz der von Professor Drude aufgestellten Theorie[2]) die Thatsache fest, dass es keines irgendwie geschlossenen elektrischen Stromes bedarf, um die Rotation der Elektrolyten hervorzubringen.

Die Vorstellung, welche zur Entdeckung dieses Phänomens geführt hat, ist sehr einfach. An der Trennungsfläche von zwei Elektrolyten vollzieht sich eine geordnete Abstandsänderung der Ionen, die auf ein Magnetfeld die gleiche

1) Dadurch ist die Vermutung Professor Drudes ausgeschlossen, dass die Drehung durch kapillares Festhalten der Flüssigkeit am Boden des Poles P_1 verursacht wurde. Bei der Ausführung der Experimente in Giessen war übrigens der Pol P_1 immer mit einer Paraffinschicht überzogen, um ihn vor unbeabsichtigter Berührung mit den sauren Flüssigkeiten zu schützen.

2) Die Prämisse dieser Theorie ist nach unserer gegenwärtigen Auffassung des Diffusionsvorganges unrichtig, weil es unzutreffend ist, dass sich die positiven und negativen Ionen mit gleicher Geschwindigkeit bewegen (siehe W. Nernst, Theoretische Chemie).

Wirkung ausübt, wie ein Teil eines geschlossenen Stromkreises. Diese Auffassung wird durch die Thatsache gestützt, dass mit Elektrizität geladene und mechanisch bewegte Massen Magnetfelder ebenfalls beeinflussen.

Ich werde mir an einer andern Stelle dieser geschätzten Zeitschrift erlauben, die Beziehungen, welche zwischen Magnetfeldern und Elektrolyten unter den verschiedensten Bedingungen bestehen, auf Grund der angedeuteten Vorstellung zu erläutern.

Ich will hier nur noch hervorheben, dass das von Professor Drude angefochtene Experiment insofern ein Beweis für die gegenwärtige Auffassung der Lösungen ist, als es zeigt, dass in denselben „Etwas" vorhanden ist, das ein Magnetfeld beeinflusst, und dieses „Etwas" kann nach unsern gegenwärtigen physikalischen Kenntnissen nur Elektrizität sein.

Bovisa bei Mailand, Februar 1902.

(Eingegangen: 17. Februar.)

PATENTNACHRICHTEN

für die elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Anmeldungen.

(Text und Abbildungen dieser Anmeldungen können im Patentamte eingesehen werden. Bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Datum der Auslage ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig. Auszüge aus diesen Anmeldungen können von den Abonnenten dieser Zeitschrift durch Vermittlung der Verlagsbuchhandlung bezogen werden.)

Ausgelegt am 16. Januar 1902:

Schiechel, Frankfurt a. M., Verfahren zur Aufbereitung pyritischer Erze, besonders pyritischer Zinkblende. M. 20083 vom 26. 7. 01. Kl. 1 b.

C. L. und F. Gelstharpe, Manchester, Verfahren zur elektrolytischen Wiedergewinnung von Zinn aus Weissblechabfällen und dergl. G. 15318 vom 5. 2. 00. Kl. 40 a.

Am 20. Januar 1902:

La Cour, Askov, Vorrichtung zum Auswaschen von elektrolytisch gewonnenem Alkaliamalgam. C. 9590 vom 24. 1. 01. Kl. 12 l.

Gärtner, Uelzen, Verfahren zur Umwandlung von Strontiumsulfat und anderer schwer löslicher Sulfate in die entsprechenden Carbonate. G. 15552 vom 4. 4. 01.

Doelen, Düsseldorf, Verfahren zum Reduzieren von unedlen Metalloxyden und zum Schmelzen des Metalles vermittelst heisser Brenngase. D. 10454 vom 12. 2. 00.

Britzke, Petersburg, Gasbatterie mit feurig-flüssigen Elektrolyten. B. 28268 vom 20. 12. 00. Kl. 21 b.

Watzl und Frankenschwert, Nürnberg, Verfahren zum Ueberziehen von Stangen oder Röhren mit anderem Metall unter gleichzeitiger Verwendung von Desoxydationsmitteln. W. 17293 vom 16. 2. 01. Kl. 48 b.

England.

Zur Veröffentlichung zugelassene Patente.

(Gegen die Erteilung der untenstehenden Patente ist innerhalb zweier Monate vom Tage der Zulassung zur Veröffentlichung ab Einspruch zulässig. Das eingeklammerte Datum bezeichnet den Tag des Erscheinens der Patentschrift in Druck.)

Zur Veröffentlichung zugelassen am 11. Dezember 1901 (28. 12. 01):

Lacroix, Akkumulator. Nr. 21866 von 1900.

Butterfield, Gewinnung von Antimon und Abscheidung von Gold aus Antimonerzen. Nr. 331 von 1901.

Langhans, Verfahren zur Plattierung mit Edelmetallen. Nr. 430 von 1901.

Rosset, Elektrische Batterie. Nr. 2587 von 1901.

Anthony, Retortenofen. Nr. 18148 von 1901.

Laird, Ofen zur Cupellation von Edelmetallen und zur Oxydation und Reduktion von Erzen. Nr. 18149 von 1901.

Laird, Apparat zum Erhitzen, Verdampfen oder Konzentrieren von Salzlösungen und Flüssigkeiten. Nr. 18151 von 1901.

Knudsen, Verfahren und Apparat zum Schmelzen und Konzentrieren von ungerösteten sulfidischen Erzen. Nr. 20566 von 1901.

Am 18. Dezember 1901 (4. 1. 02):

Kirpatrick-Picard, Gewinnung von Zink aus sulfidischen Erzen. Nr. 22570 von 1900.

Edser und Wildermann, Elektrolytisches Verfahren und Apparat. Nr. 22902 von 1900.

Imray (Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning), Kontaktverfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid. Nr. 2368 von 1901.

Hager, Elektrodenplatte zum Formieren von Planté-zellen. Nr. 2741 von 1901.

Leyendecker, Verfahren zur Verminderung der Löslichkeit von Blei in Säuren und anderen chemischen Verbindungen. Nr. 2756 von 1901.

Hermite und Cooper, Thermoelektrische Batterie. Nr. 2836 von 1901.

Hughes, Behandlung von Superphosphaten für Düngzwecke. Nr. 3178 von 1901.

Haddan (Meteorit G. m. b. H.), Verfahren zur Verbesserung der Eigenschaften des Aluminiums. Nr. 22753 von 1901.

Am 24. Dezember 1901 (11. 1. 02):

Rock, Darstellung von Eisenoxyd. Nr. 2330 von 1900.

Haber und Savelsberg, Apparat zur Behandlung von flüssigem Blei, Kupfer und anderen Metallen. Nr. 2939 von 1901.

Bloxam (Chemische Fabrik Rhenania), Verfahren und Apparat zur Gewinnung von Salpetersäure. Nr. 3305 von 1901.

Cobb, Akkumulator. Nr. 3992 von 1901.

Dementjeff und Onschkoff, Verfahren zur Darstellung von Eläolith und Mineralien ähnlicher Zusammensetzung, behufs Gewinnung von Wasserglas, Thonerde, Alaun und Aluminiumsulfat. Nr. 14953 von 1901.

Alvisi, Verfahren zur Chlorierung natürlicher oder künstlicher Sulfide durch freies Chlor. Nr. 23493 von 1900.

D'Arnoult, Akkumulator. Nr. 23729 von 1900.

Rossiter, Crowther und Albright, Darstellung von Cyaniden. Nr. 4403 von 1901.

Chaplet, Akkumulator. Nr. 4429 von 1901.

Gauzentés, Primärbatterie. Nr. 4586 von 1901.

Wilfley Ore Concentrator Syndicate, Erzkonzentrator. Nr. 5122 von 1901.

Laird, Schmelzofen. Nr. 18150 von 1901.

Laybourn, Niederschlagen von Metall auf keramischen Artikeln. Nr. 24328 von 1901.

BUNSEN-GESELLSCHAFT?

Von *W. Ostwald.*

Auf der Jahresversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft ist der Antrag verhandelt worden, die Ziele der Gesellschaft derart zu erweitern, dass sie die gesamte Anwendung der physikalischen Chemie auf die Technik umfasst. Gegen diesen Gedanken ist damals kein Widerspruch erhoben worden; vielmehr geht aus dem Bericht über die Verhandlungen [1]) hervor, dass er allgemeinen Anklang und zum Teil warme Unterstützung gefunden hat. Auch sind inzwischen (mit einer, später zu erörternden Ausnahme) keinerlei Gesichtspunkte bezeichnet worden, welche eine derartige Ausdehnung der Aufgaben unserer Gesellschaft bedenklich oder unerwünscht machen könnten.

Trotz dieser Uebereinstimmung in der Sache hat der Vorstand der Gesellschaft im Einklange mit dem Antragsteller es für notwendig erachtet, die Beschlussfassung über eine so weittragende Maassregel erst nach reiflicher Ueberlegung eintreten zu lassen. Hierbei war ursprünglich vorgesehen worden, dass eine ausserordentliche Versammlung nach Hamburg zur Zeit der dortigen Naturforscherversammlung einberufen werden sollte, welche den entsprechenden Beschluss zu fassen hatte. Im Vorstande sind dann aber später Erwägungen aufgetreten, die ein anderes Vorgehen ergaben. Erfahrungsgemäss sind derartige ausserordentliche Versammlungen nur spärlich besucht, und bei der sehr reichen Tagesordnung der Hamburger Naturforscherversammlung hätte es vielleicht auch Schwierigkeiten gemacht, die etwa anwesenden Mitglieder der Gesellschaft zu vereinigen. So wurde die Beschlussfassung auf die nächste ordentliche Hauptversammlung verschoben, gemäss der Erwägung, dass eine so tief in das Leben der Gesellschaft eingreifende Maassregel nur von einer möglichst zahlreichen Mitgliederversammlung gefasst werden darf. Da binnen einiger Monate die (ursprünglich auf den Herbst angesetzte) beschliessende Hauptversammlung zusammentreten wird, so dürfte es an der Zeit sein, in Ausführung einer vom Vorstande unserer Gesellschaft gegebenen Anregung die Erörterung der Frage im Vereinsorgan zu beginnen, damit etwaige entgegenstehende Meinungen sich rechtzeitig geltend machen können.

Was nun die Sache selbst anlangt, so ist inzwischen wohl durch die Entwicklung der chemischen Technik noch viel deutlicher geworden, in welchem weitgehenden Maasse die heutige Industrie bereits von den Begriffen und Methoden der physikalischen Chemie Gebrauch macht. Der von Herrn Dr. Knietsch vor der Deutschen chemischen Gesellschaft gehaltene Vortrag [1]) giebt ein sehr lebendiges Bild hiervon und lässt gleichzeitig erkennen, dass auch im Gebiet der Darstellung des Schwefeltrioxyds auf katalytischem Wege ein erheblich schnellerer Fortschritt eingetreten wäre, wenn die falschen Angaben über die quantitativen Verhältnisse bei der Reaktion zwischen Dioxyd und Sauerstoff, welche solange als exakter Ausdruck der Thatsachen gegolten hatten, früher der Kritik des Massenwirkungsgesetzes unterzogen worden wären. So hat die Technik mühsam den richtigen Weg durch unzählige Versuche finden müssen, den jeder mit dem Guldberg-Waageschen Gesetz vertraute Chemiker seit einem Vierteljahrhundert aus der Reaktionsgleichung hätte ablesen können. Eine solche Vertrautheit aber mit diesem und vielen anderen wichtigen Gesetzen in die weitesten Kreise unserer technischen Fachgenossen zu tragen, wird eine der Hauptaufgaben unserer Gesellschaft sein, wenn sie das Programm der Erweiterung zu dem ihren macht. Hat sie doch eine derartige erfolgreiche Thätigkeit bereits auf elektrochemischem Boden durchgeführt!

Trotz der Unzweideutigkeit dieser Sachlage sind mir dennoch von manchen Seiten Bedenken und Zweifel geäussert worden. Ich habe mich redlich bemüht, solchen Bedenken auf den Grund zu gehen, aber ohne vielen Erfolg. Ich erhielt meist nur die Auskunft, es sei keine „Stimmung" für die Sache vorhanden. Nun ist Stimmung nicht dasjenige, wodurch sich eine grosse und ernsthafte Gesellschaft kann leiten lassen, sondern nüchterne Erwägung der Vor- und Nachteile allein darf uns führen. Vielleicht helfen diese Zeilen dazu, dass jede unsichtbare Stimmung zur Darstellung kommt.

Von fassbaren Bedenken ist mir zunächst das entgegengetreten, dass die Gesellschaft Gefahr laufen würde, mehr und mehr nach der theoretischen Seite sich zu entwickeln und sozusagen eine Privatgesellschaft einiger leitender Vertreter der physikalischen Chemie zu werden. Bereits auf der Freiburger Versammlung hat Professor Bredig dieses Missverständnis bekämpft, und ich eigne mir den von ihm damals vertretenen Standpunkt ausdrücklich an. Gerade die Rücksicht auf eine möglichst erspriessliche Beeinflussung der Praxis durch die Wissenschaft ist die treibende Ursache des Antrages selbst gewesen, und dass dies von vornherein der Fall war,

1) Diese Zeitschr. **7**, 665 u. ff.

1) Ber. **34**, 4069; s. diese Zeitschr. **8**, 77 (1902).

geht aus dem Wortlaute meiner dem Vorstande unserer Gesellschaft längere Zeit vor der Freiburger Versammlung eingereichten Denkschrift[1]) hervor.

Dann hat man sich bereits auf der Freiburger Versammlung gegen den vorgeschlagenen Namen erklärt und teils diesen für ungeeignet, teils die Namensänderung überhaupt für unnötig gehalten. Es bedarf keiner besonderen Versicherung, dass es bei dem Antrage unverhältnismässig viel mehr auf die Sache als auf den Namen ankommt. Aber eine so weite Kluft zwischen dem Namen und der Gesellschaft zu lassen, wie sie entstehen würde, wenn sie ihre Thätigkeit auf die gesamten physikalisch-chemischen Beziehungen ausdehnen wollte, und dabei ihren alten Namen fortführte, muss ich nach wie vor für den unzweckmässigsten Weg erklären, den wir gehen könnten. Wir sind mit unserer Thätigkeit an die Oeffentlichkeit gewiesen, und daraus ergiebt sich die Notwendigkeit, die Oeffentlichkeit über Zweck und Inhalt unserer Thätigkeit nicht in die Irre zu führen. Wer giebt uns eine Sicherheit dafür, dass nicht binnen wenigen Jahren beispielsweise die katalytischen Vorgänge so im Vordergrunde der chemischen Technik stehen werden, dass sie in unseren Verhandlungen einen weit breiteren Raum beanspruchen, als die Elektrochemie? Erst dann aber den Namen ändern zu wollen, wäre viel schwieriger, als jetzt.

Gegen den vorgeschlagenen Namen „Bunsen-Gesellschaft" sind dann Einwände entgegengesetzter Art geltend gemacht worden. Einerseits wurde behauptet, der Name decke nicht die neuen Ziele, denn Bunsen sei gar nicht vorwiegend Elektrochemiker oder Physikochemiker gewesen. Anderseits wurde es als eine Entweihung des grossen Namens bezeichnet, wenn eine einzelne Gesellschaft es wage, sich diesen beizulegen. Was das erste anlangt, so bin ich allerdings der Meinung, dass Bunsen nicht vorwiegend Elektrochemiker gewesen ist; blieben wir eine elektrochemische Gesellschaft, so würden wir passender den Namen Ritters, Davys oder Faradays annehmen. Aber anderseits bin ich der Meinung, dass Bunsen seit Gay-Lussac allerdings der grösste Physikochemiker gewesen ist, den die Menschheit besessen hat, und dass der Schwerpunkt seiner Thätigheit allerdings auf dem Boden der physikalischen Chemie liegt. Welches andere Gebiet der Chemie könnte man denn sonst als das eigentliche Königreich Bunsens bezeichnen?

Der oben angedeutete entgegengesetzte Standpunkt, nach welchem es eine Anmaassung wäre, sich des Namens Bunsen als Führung und Vorbild auf dem neuen Wege zu bedienen, ist mit Gründen schwerlich zu erörtern; es ist vielmehr eine Sache des Geschmackes oder Taktes, darüber zu entscheiden. Dass ich persönlich die Annahme des Namens weder takt- noch geschmacklos finde, habe ich ja durch den entsprechenden Antrag bereits zum Ausdruck gebracht.

1) Diese Zeitschrift 7, 667.

Schliesslich ist auf einen Beschluss der Schweizer Ortsgruppe einzugehen, welche sich einstimmig gegen die Aenderung der Zwecke und des Namens ausgesprochen hat. Der Wortlaut dieses Beschlusses[1]) ist so merkwürdig, dass ich ihn hierhersetze: „In Beantwortung der Umfrage an die Mitglieder erklärt sich die Ortsgruppe Zürich der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft mit Rücksicht auf die speziellen Verhältnisse der Schweiz[2]) nicht einverstanden mit einer Erweiterung der bisherigen Aufgabe und Ziele der Gesellschaft und muss auch infolgedessen eine Abänderung des Namens, bezw. Titels der Gesellschaft als unnötig bezeichnen."

Versucht man aus der S. 885 wiedergegebenen Diskussion zu erfahren, welche speziellen Verhältnisse der Schweiz gegen die Umwandlung sprechen, so lässt sich keinerlei Hindeutung auf solche entdecken. Der Bericht enthält zunächst nur einen Auszug aus einem Briefe Lunges, auf dessen Inhalt bereits oben Rücksicht genommen worden ist. Dann hat Professor Friedheim gemeint, dass durch die Annahme des Namens Bunsen-Gesellschaft diese ihre Sonderstellung verlieren und sich allen übrigen chemischen Gesellschaften gewissermaassen an die Seite stellen würde. Ich bin nicht im stande, diesem Gedankengange zu folgen, aber mit besonderen Verhältnissen in der Schweiz scheint er wohl nichts zu thun zu haben. Weitere Gründe sind nicht angegeben worden.

Es muss also geschlossen werden, dass diese speziellen Schweizer Verhältnisse den Weg in den Bericht nicht gefunden haben, nachdem sich ihr Gewicht bei den versammelten zehn Mitgliedern der Gesellschaft geltend gemacht hatte.

Wie sie aber auch beschaffen gewesen sein mögen, so muss doch mit allem Nachdrucke betont werden, dass die Forderung, die Schweizer Verhältnisse bei kardinalen Fragen der inneren Entwicklung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft mitreden zu lassen, weit über das Maass der Ansprüche hinausgeht, welche eine Ortsgruppe an den Hauptverein stellen darf. Dadurch, dass jene Mitglieder für eine wichtige Angelegenheit der Gesamtgesellschaft keinen anderen Standpunkt fanden, als die Frage, ob sie für die Schweizer Verhältnisse günstig oder ungünstig sei, haben sie selbst darauf verzichtet, bei der Entscheidung der allgemeinen Frage gehört zu werden. Denn wir müssen von allen unseren Mitgliedern voraussetzen, dass sie ihre Thätigkeit innerhalb der Gesellschaft in solchem Sinne auffassen, dass durch diese die Zwecke der Gesellschaft gefördert werden, und müssen jeden Versuch, die Gesellschaft im Sinne beschränkter lokaler Interessen zu beeinflussen, von vornherein abweisen.

1) Diese Zeitschr. 7, 886.

2) Der gesperrte Druck findet sich nicht im Original. W. O.

DER ZEITSCHRIFTTITEL.

Da mit dem Augenblicke, wo eine Namensänderung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft oder selbst nur die geplante Erweiterung ihrer Ziele beschlossen wird, auch sofort eine Titeländerung unserer Zeitschrift notwendig wird, so erscheint es angebracht, zugleich mit obigen Ausführungen von Geheimrat Ostwald die Diskussion hierüber anzuregen.

Für den etwaigen neuen Titel kommen meines Erachtens drei Gesichtspunkte in Betracht: 1. Die Prägnanz, 2. die zutreffende Bezeichnung des Inhalts, 3. die Kontinuität mit der Vergangenheit, ausserdem noch einiges weniger Wichtige, was jeder von selbst im gegebenen Falle herausfühlen wird.

Der Titel „Berichte der deutschen Bunsen-Gesellschaft", abkürzbar in „Bunsen-Ber.", würde für den Fall der Namensänderung dem Wunsch nach Prägnanz entsprechen. Statt „Berichte" würde noch etwa an „Arbeiten", „Abhandlungen", „Annalen", „Verhandlungen" gedacht werden können, doch decken diese teils die Sache nicht vollkommen, teils klingen sie in Anbetracht des ephemeren Teils des Zeitschriftinhalts vielleicht zu anspruchsvoll.

Für eine deutliche Bezeichnung des Inhalts würde hiermit aber nicht genügend gesorgt sein; denn namentlich den Kreisen der Technik gegenüber, welche durch die Erweiterung des Programms für unsere Ziele interessiert werden sollen, ist eine Angabe des Arbeitsfeldes „angewandte physikalische Chemie, speziell Elektrochemie" oder „Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie" gewiss nützlich. Der Zusatz „Elektrochemie" erscheint namentlich im Interesse der Kontinuität erwünscht, und so würden sich alle drei Wünsche vielleicht durch folgende beiden Doppeltitel erfüllen lassen, die hiermit zur Diskussion gestellt seien:

1. „Berichte der Deutschen Bunsen-Gesellschaft"

mit dem Untertitel:

„Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie",

resp.

„Zeitschrift für angewandte physikalische Chemie, insbesondere Elektrochemie",

oder:

2. „Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie"

mit dem Untertitel:

„Berichte der Deutschen Bunsen-Gesellschaft".

In beiden Fällen wäre die wünschenswerte Möglichkeit vorhanden, wenn auf dem Titelblatt kein erheblicher typographischer Unterschied zwischen beiden Titeln gemacht wird, die Citatabkürzung „Bunsen-Ber." zu wählen, und dies ist sowohl wegen der Kürze wie wegen der Unterscheidung von der „Elektrochemischen Zeitschrift" vorteilhaft.

Im Falle nur die Erweiterung des Arbeitsprogramms ohne Namensänderung beschlossen werden sollte, käme natürlich allein der Vorschlag 2. ohne den Untertitel in Betracht, und beim Citieren bliebe alles beim alten. Anderen Vorschlägen in dieser wichtigen Frage wird die Zeitschrift gern Raum geben und bittet um solche, sei es mit oder ohne Begründung der Formulierung.

R. Abegg.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Hauptversammlung in Würzburg 1902.

Unter Hinweis auf die Mitteilungen in früheren Heften sind ergänzend und erweiternd folgende Vorträge angemeldet:

8. Hantzsch-Würzburg: Ueber Isomerie-Erscheinungen bei Salzen.

24. Billitzer-Göttingen: Elektrische Doppelschicht und absolutes Potential.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit, und zwar nach dem Auslande unter Kreuzband, nach dem Inlande ohne solches, wie bei Tageszeitungen. Die Nachlieferung fehlender Nummern ist deshalb im Inlande möglichst bald bei der Bestell-Postanstalt nachzusuchen, ebenso ist diese — wie auch die Geschäftsstelle — von Adressenänderungen zu benachrichtigen. Etwaige weitere Mitteilungen über fehlende Hefte, insbesondere vom Auslande, sind an die Geschäftsstelle zu richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 20. März einschliesslich) zu erheben.

Nr. 789. Reuter, Max, Dr. phil., Baden bei Wien, Franzenstrasse 17; durch Julius Friedrich Sacher.

Adressenänderungen.

Nr. 510. von Wirkner, Schalke in Westfalen, Kaiserstrasse 3.

„ 805. Zehrlaut, jetzt: Mainz, Kaiserstrasse 31.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Herausgegeben von der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft,

unter Leitung von

Prof. Dr. R. ABEGG-Breslau.

Verlag von WILHELM KNAPP in Halle a. S.

Nr. 11. 13. März 1902. VIII. Jahrgang.

Die Zeitschrift für Elektrochemie erscheint wöchentlich einmal an jedem Donnerstag im monatlichen Umfang von etwa 6 Bogen. Das Abonnement kostet vierteljährlich Mk. 4,—. Für Mitglieder der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft kostenfrei. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post (Post-Zeitungs-Katalog Nr. 8485), sowie die Verlagsbuchhandlung von Wilhelm Knapp in Halle a. S., Mühlweg 19, entgegen; Inserate werden für die dreigespaltene Petitzeile mit 30 Pfg. berechnet. Bei Wiederholungen tritt Ermässigung ein.

Die Adresse der Redaktion für Manuskripte u. s. w. ist: Professor Dr. R. Abegg, Breslau, Kaiser Wilhelmstrasse 70. Alle geschäftlichen Zusendungen werden an Herrn Privatdozent Dr. H. Danneel, Aachen, Theresienstrasse 19, erbeten. Von Originalarbeiten werden, wenn andere Wünsche auf den Manuskripten oder Korrekturbogen nicht geäussert werden, den Herren Autoren 25 Sonderabdrücke zugestellt.

Inhalt des elften Heftes.

Namen- und Sach-Register.

(Fortsetzung umseitig.)

Bei der Redaktion eingegangene Abhandlung:

W. von Bolton: Ueber direkte Vereinigung von Chlor mit Kohlenstoff (4. 3.).

Die Adresse der Redaktion ist bis Mitte April:

Herr Privatdozent **Dr. H. Danneel, Aachen,** Theresienstrasse 19.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 11. 13. März 1902. VIII. Jahrgang.

REPERTORIUM.

PHYSIKALISCHE CHEMIE.

Ueber den Verlauf des Faktors *i* bei mässig verdünnten wässrigen Lösungen als Funktion der Konzentration. Von A. Smits. Zeitschr. f. physik. Chem. **39**, 385 (1902).

In vorstehender Arbeit giebt der Autor, der sich seit etwa zehn Jahren bereits mit der Ausarbeitung einer genauen tensimetrischen Methode beschäftigte, eine Darstellung des Verfahrens, das das Ergebnis seiner Bemühungen bildete. Ferner gelang es ihm auch, die gewöhnliche Siedepunktsmessung zu einer vorzüglichen Präzisionsmethode zu vervollkommnen, die hier beschrieben wird. Endlich wird einiges so gewonnene Zahlenmaterial mitgeteilt, das — zumal bei seiner grossen Genauigkeit — für die Kenntnis des Verhaltens konzentrierter wässeriger Lösungen hohes Interesse besitzt.

Seine Dampfdruckmessungen führte Smits mit dem Mikromanometer aus, dessen Prinzip von Kretz herrührt. Diese Methode besitzt eine etwa 30 mal so grosse Genauigkeit als das Wassermanometer; die grössten Abweichungen der sechsmal wiederholten Versuche vom Mittel übersteigen nie $\pm$ 0,00050 mm *Hg*. Mit grösster Sorgfalt wurden so bei 0^0 wässrige Lösungen von $NaCl$, H_2SO_4, KNO_3 und Rohrzucker untersucht (Zahlen l. c., S. 401 u. 402). Der Vergleich mit den entsprechenden neuesten Dampfdruckmessungen Dietericis aus dem Jahre 1898 ergab für $NaCl$ und H_2SO_4 gute qualitative Anpassung im Gange der Zahlen, für Rohrzucker auch quantitative Uebereinstimmung. Ermöglicht man ferner durch Umrechnen eine Vergleichung mit den Gefrierpunktsbestimmungen, so findet man, dass für Rohrzucker auch Raoults Messungen quantitativ mit den Zahlen von Smits stimmen, für $NaCl$ sich aber eine konstante Differenz von etwa 7 % herausstellt. Da nun aber die späteren Gefrierpunkts-Depressionsmessungen von Chroustchoff (1900) und letzthin von Kahlenberg (1901) sich den Smitsschen Ergebnissen immer besser anpassen, glaubt Autor auf ihnen bestehen zu sollen. Man wird dies vielleicht billigen, wenn man berücksichtigt, dass sich die Dampfdruckverminderung einer Normallösung mittels des Mikromanometers, wie es scheint, auf 0,17 % genau finden lässt, wofern nicht etwa doch noch verborgene Fehlerquellen vorhanden sind. Die Existenz solcher störenden Ursachen ist anderseits für Gefrierpunktsmessungen konzentrierter Lösungen wohl fast sicher, da bereits für Normalkonzentration die Bestimmungen der gewandtesten Experimentatoren untereinander häufig um etwa 2 % differieren.

Die Ergebnisse seiner manometrischen Messungen stellte der Verfasser dar, indem er für die einzelnen Lösungen den Ausdruck $i = \frac{p_w - p_s}{p_w} \cdot \frac{N}{n}$ berechnete. Es zeigen $NaCl$ und H_2SO_4 mit wachsender Konzentration anfänglich eine Abnahme von *i* bis zu einem Minimum bei 0,5-, resp. 0,1-molarer Lösung, hierauf aber eine sehr deutliche Zunahme. Bei KNO_3 dagegen nimmt *i*, Arrhenius' Theorie qualitativ entsprechend, fortdauernd stark ab, doch sollte es in einer etwa 1 n-Lösung nur zu 30 %, in etwa 0,1 n-Lösung erst zu 60 % dissociiert sein! Der typische Nichtelektrolyt, Rohrzucker, endlich zeigt wieder ein, wenn auch sehr schwaches Anwachsen von *i* mit steigender Konzentration.

Zur Kontrolle der bei Null Grad erhaltenen Resultate ermittelte dann Smits den Verlauf von *i* bei 100^0 durch Siedepunktsbestimmung. Er gestaltete zu diesem Zwecke zuerst in sehr ingeniöser Weise den bekannten Beckmannschen Apparat zu einem wirklichen Präzisionsinstrument aus. Ein Manostat gestattete, den Druck, unter dem das Sieden erfolgte, bis auf 0,5 mm Wasser konstant zu halten. Das Siedegefäss selbst wurde aus Silber, das umgebende Bad aus Kupfer gefertigt. Eine sehr praktische Einrichtung des Kühlers machte die Abkühlung durch die zurückfliessende Flüssigkeit unschädlich. Endlich wurde die hydrostatische Beeinflussung der Siedetemperatur durch Aenderung des Lösungsniveaus, experimentell zu 0,015 bis $0,030^0$ C. pro Centimeter gefunden, hier zum ersten Male bei jedem Versuch in Rechnung gesetzt.

Die auf die angegebene Weise angestellten, wohl bis jetzt besten Siedepunktsmessungen lehren, dass *i* auch bei 100^0 für $NaCl$, ebenso auch für KCl einen Minimalwert — bei etwa 0,3-molar — erreicht, jenseits dessen es mit der Konzentration zunimmt. Bei KNO_3 hingegen tritt auch hier ein fortdauerndes Sinken von *i* zu Tage. (Die Zahlen siehe l. c. S. 413 und 414).

Endlich stellte Verfasser noch mit einem weit einfacheren Siedeapparate Messungen an, die freilich den obigen ziemlich nachstehen.

Mit diesem konnte er jedoch auch feststellen, dass *i* für *NaCl* und $Sr(NO_3)_2$ (wie für *KCl*, siehe oben) in dem Intervall 0,1- bis 0,5-molar einen Minimalwert erreicht, während bei $NaNO_3$, $Ba(NO_3)_2$, $AgNO_3$, $Pb(NO_3)_2$ (wie bei KNO_3, siehe oben) allein ein starkes Sinken von *i* zu beobachten ist. (Zahlen l. c. S. 418.)

Was schliesslich die Deutung der zum Teil der Dissociationstheorie völlig widerstreitenden Resultate angeht, so macht Verfasser mit Recht darauf aufmerksam, dass in nicht sehr verdünnten Lösungen neben den Ionen Polymerisations- oder Associationsprodukte auftreten können, bei deren Berücksichtigung sich wieder das Einvernehmen zwischen der Erfahrung und den bewährten Anschauungen von Arrhenius herstellen lassen wird. F. Jüttner.

Ueber die Verdünnungswärme von Salzlösungen. A. Colson. Compt. rend. **133**, 1207—1209 (1901). Verdünnt man eine *NaCl*-, *KCl*- u.s.w.-Lösung, so kühlt sich die Flüssigkeit ab. Diese Abkühlung ist um so geringer, je höher die Temperatur. Trägt man die Temperatur als Abscisse, die Verdünnungswärme als Ordinate auf, so erhält man eine gerade Linie, die die Temperaturaxe in einem bestimmten Punkte schneidet. Dort wird also die Verdünnungswärme Null, es ist dort der „tote Punkt der Verdünnung". Diese Temperatur ist eine jedem Salz eigentümliche Konstante, natürlich unabhängig von der Konzentration der verdünnten Lösung. Verfasser fand für eine gesättigte und eine $^1/_{10}$ gesättigte Chlornatriumlösung denselben toten Punkt bei 52°, z. B. für 100 ccm gesättigte *NaCl*-Lösung mit 400 ccm Wasser:

	Temperatur	Verdünnungswärme
NaCl:	15,0°	—0,715°
	36,7°	—0,25°
	43,8°	—0,15°
	46,6°	—0,085°
	53,5°	+0,03°
	54,2°	+0,03°
KCl:	13,4°	—0,465°
	29,0°	—0,31°
	40,3°	—0,21°
	41,5°	—0,20°
	46,3°	—0,145°
	56,3°	—0,07°
	92,8°	—0,18°

Bei *KCl* ergiebt sich der Schnittpunkt bei 64,5°, für $NaNO_3$ bei 116°, für KNO_3 bei 122°. Die beiden letzteren Punkte sind durch Extrapolation gefunden. H. D.

Eine ebenso experimentell wie theoretisch ausserordentlich schöne Untersuchung veröffentlicht G. Tammann über das **Zustandsdiagramm des Phosphoniumchlorids** (Arch. néerl. des scienc. exact. et nat. 1901, S. 244—256). Der interessante Stoff war schon früher von J. H.[1] van't Hoff in Bezug auf seinen kritischen Punkt untersucht worden. Die Verbindung ist dadurch ausgezeichnet, dass sie nur bei erhöhtem Druck in gewöhnlicher Temperatur aus PH_3 und *HCl* entsteht, bei etwa 25° schmilzt und schon etwa 25° höher (bei 50 bis 51°) ihren kritischen Punkt besitzt. Der Verfasser erhielt u. a. folgende Werte für die

Dampfdrucke der Krystalle.

0°	8,7 kg/qcm,
10°	13,6 „
20°	25,2 „
28,5°	47,3 „

Dampfdrucke der Flüssigkeit.

28,5°	47,3 kg/qcm,
30°	48,8 „
40°	58,5 „
49,5°	72,4 „

Schmelzdrucke der Krystalle.

28,5°	47,3 kg/qcm,
44,2°	550 „
50°	kritischer Punkt,
57,9°	1050 kg/qcm,
81°	2050 „
102,4°	3050 „

Es ist also hier zum ersten Male gelungen, die Krystalle eines Stoffes im Gleichgewicht mit ihrer hyperkritischen Schmelze, die man also ebensowohl als Flüssigkeit wie als Dampf betrachten kann, zu studieren. Das PH_4Cl besitzt ausserdem extreme Eigenschaften, indem seine Volumänderung (Δv) beim Schmelzen bei 28,5° von 1 g Substanz etwa 0,87 ccm beträgt und damit den grössten bisher bekannten Wert des Naphthalins um etwa das Fünffache übertrifft; es wurde gemessen:

bei	40°	50°	60°
Δv	0,73	0,63	0,58 ccm.

Ferner besitzt es die grösste bekannte Schmelzwärme, nämlich, wie sich thermodynamisch aus Δv und dem Druckkoëffizient des Schmelzpunktes berechnet, etwa 180 cal. pro Gramm, also über das Doppelte des Wassers. Diese abnormen Werte rühren jedenfalls daher, dass die Verbindung beim Schmelzen ihren Molekularzustand sehr stark ändert, indem sie weitgehend in ihre Komponenten PH_3 und *HCl* dissociiert, so dass die Wärmetönung dieser chemischen Reaktionen mit derjenigen der Aggregatzustandsänderung gleichzeitig auftritt. Auch beim Eis ist ja wahrscheinlich der hohe Wert der Schmelzwärme (wie der Verdampfungswärme) auf weit-

[1] Nicht, wie der Autor schreibt, H. J., welches die Signatur des Bruders unseres Meisters ist.

gehende Aenderung im Associationszustand der H_2O-Molekeln zurückzuführen. Auch die abnorm hohe Dichte des mit der PH_4Cl-Schmelze im Gleichgewicht befindlichen Dampfes ist aus dem veränderten Molekularzustande der Gasphase zu erklären, in welcher hohe Konzentrationen von freiem PH_3 und HCl vorhanden sein müssen, um so viel undissociiertes PH_4Cl zu bilden, wie dem eigentlichen Dampfdrucke des letzteren entspricht.

Bei tiefen Temperaturen scheint das feste Phosphoniumchlorid in zwei enantiotropen Modifikationen zu existieren, deren Umwandlungs-

Zustandsdiagramm des PH_4Cl.

Fig. 59.

punkt bei -41^0 liegt: unterhalb dieser Temperatur, z. B. bei -80^0, im Gemisch von fester CO_2 + Alkohol, wo die Verbindung durch Zusammenleiten von PH_3 und HCl hergestellt wurde, bildet sich eine weisse Masse ohne deutlich krystallinisches Gefüge, die sich beim Erwärmen über -41^0 in sehr schöne, diamantglänzende Krystalle verwandelt. Für einen richtigen Umwandlungspunkt spricht besonders der Befund, dass die unterhalb -41^0 abgekühlten Krystalle höhere Dampfdrucke als die weisse Masse ergaben; diese Drucke, durch ein Hg-Manometer gemessen, fanden sich zu

	-80^0	-70^0	-60^0	-50^0	-45^0	-40^0	-30^0	-25^0	-20^0	-15^0	
weisse Masse .	7,8	18,0	50,4	122,4	196,0	284	603	943	1260	1924	Millimeter Hg.
Krystalle . . .	9,6	20,2	62,0	140,4	186,4						

Der Siedepunkt (760 mm Hg) liegt also bei etwa -28^0, wo die Krystalle (wie z. B. CO_2 ohne zu schmelzen) sublimierend sich in Dampf verwandeln. Wie man sieht, ist das Phosphoniumchlorid in jeder Hinsicht ein ausserordentlich interessanter Körper, und ein besonders lehrreicher Schulfall sowohl für die Phasenregel, wie die Thermodynamik und Molekulartheorie der Aggregatzustandsänderungen, nur in letzterer Hinsicht wäre es noch wünschenswert, die Dampfdichten und Oberflächenspannungen bei verschiedenen Temperaturen kennen zu lernen. Dem Verfasser darf man zu seinen wertvollen Ergebnissen Glück wünschen.

R A.

A. Saposchnikow, **Ueber das chemische Gleichgewicht bei der Reduktion der Salpetersäure mittels Stickstoffoxyd** (Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **33**, 505—516. 1901). Der Verf. geht von der bekannten Thatsache aus, dass sowohl salpetrige Säure in HNO_3 und NO zerfällt, wie auch umgekehrt Salpetersäure durch Stickoxyd zu salpetriger Säure reduziert wird, und versucht die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion: $HNO_3 + 2\,NO + H_2O \rightleftarrows 3\,HNO_2$ nach der Gleichung

$$\frac{C^3_{HNO_2}}{\alpha^2 C^2_{HNO_3}} = K$$

zu berechnen, in welcher α den Dissociationsgrad der Salpetersäure bedeutet.

Die entsprechenden Messungen wurden bei 25^0 C. in dem Absorptiometer von Timofejew derart ausgeführt, dass man wässerige Lösungen von HNO_3 unter kräftigem Schütteln mit NO sättigte und nach eingetretenem Gleichgewicht die in Lösung vorhandenen Mengen von HNO_3 und HNO_2 auf analytischem Wege bestimmte. Dabei hatte es sich herausgestellt, dass für Salpetersäurelösungen in dem Konzentrationsgebiet von 0,1 bis 1,0 norm. die Konstante K zwischen 0,0144 und 0,0176 liegt und im Mittel 0,0159 beträgt. Bei konzentrierten Lösungen nimmt sie aber mit der Konzentration sehr rapide ab, was der Verfasser auf Bildung freier Oxyde (N_2O_3 und N_2O_4) zurückführen will.

Zawidzki.

LITTERATURÜBERSICHT.

(B. f.) = Besprechung folgt.

Wissenschaftliche Elektrochemie.

Chem.-Ztg. **26**, 47—48, 66—68 (1902). E. Bose. Das Faradaysche Gesetz und sein Gültigkeitsbereich. Verf. bespricht die unsern Lesern geläufige absolute Gültigkeit des Gesetzes und die Zurückführung von Abweichungen auf Nebenreaktionen.

Lieb. Ann. **319**, 345—357 (1902). P. C. Freer. Ueber halogensubstituierte aliphatische Säuren. (B. f.)

Lieb. Ann. **319**, 369—390 (1902). D. M. Lichty. Die Geschwindigkeit der Esterbildung und die

elektrische Leitfähigkeit der α-, β-, γ- und δ-Halogenfettsäuren. (B. f.)

Chem. News **85**, 75—76 (1902). Improved electric furnace for laboratory use. Von S. A. Tucker und H. R. Moody. Beschreibung des bereits **7**, 977 besprochenen Ofens.

Chem. News **85**, 76—77 (1902). A. S. Cushman. A convenient arrangement of the Kohlrausch-Ostwald conductivity cell. Vergl. **7**, 977.

Comptes rendus **134**, 277—279 (1902). J. Chaudier. Variation de la force électromotrice et du coëfficient de température de l'élément Daniell avec la concentration du sulfate de zinc. (B. f.)

Comptes rendus **134**, 284—286 (1902). P. Lebeau. Sur l'action du lithium-ammonium sur l'antimoine et les propriétés de l'antimoniure de lithium. (B. f.)

Revue genérale de Chimie pure et appl. **5**, 49—76 (1902). R. Knietsch. La fabrication de l'acide sulfurique par le procédé de contact. Identisch mit der in deutschen Zeitschriften erschienenen Arbeit von Knietsch (siehe S. 50 und 77) mit einer Photographie des Verf.

Württemb. Bezirksverein des Vereins Deutscher Chemiker vom 13. Dezember 1901. Hell. Ueber die Methode von Vortmann, Wismut auf elektrolytischem Wege zu bestimmen. Hell hat mit dieser Methode sehr gute Erfahrungen gemacht. Mischt man zu der Wismutlösung eine Quecksilberlösung, so dass etwa fünfmal so viel *Hg* vorhanden ist als *Bi*, so scheidet sich das Wismutamalgam gut haftend und beide Metalle quantitativ enthaltend an der Platinschale ab. H. D.

Berichte der Deutsch. chem. Ges. **35**, 678—680 (1902). O. Kühling. Ueber die relative Stärke der Salz- und Salpetersäure. Erwiderung an die Herren O. Sackur und G. Bodländer. Verf. hält seine Ansicht aufrecht, dass die Salpetersäure stärker saure Eigenschaften besitze als die Salzsäure. (Vergl. diese Zeitschr. **8**, S. 17, 50 und 74).

Elektrotechnische Gesellschaft zu Köln, Sitzung vom 23. Oktober 1901. Elektrotechn. Zeitschr. **1902**, 144. E. Sieg. Beiträge zur Theorie des Akkumulators. Sieg hält trotz aller Beweise, die für die Sulfattheorie erbracht sind, an der Ansicht fest, dass das Bleisulfat ein sekundäres Produkt der Akkumulatorthätigkeit sei. Er führt mehrere Gründe an, die ihn zu seiner Auffassung gebracht haben, die aber in dem uns vorliegenden Referat nur kurz bezeichnet sind. Die Gesellschaft einigte sich in der Diskussion dahin, dass die Sulfattheorie wohl nur für geringe Stromdichten absolute Gültigkeit habe, die Vorgänge bei den in der Praxis üblichen Stromdichten aber noch keineswegs erschöpfend geklärt seien. H. D.

Elektrotechn. Zeitschr. **1892**, 132—133. W. Knobloch. Neuerung an Stöpselrheostaten.

Ann. chim. anal. appl. **7**, 1—5 (1902). P. Truchot. Analyse von industriellem Kupfer. (B. f.)

Angewandte Elektrochemie.

El. World and Engin. **39**, 265 (1902). Reduction of complex ores. Es wird sehr kurz über ein Verfahren von Swinburne und Ascroft zur Aufschliessung und Reduktion komplexer Erze, wie das Broken Hill-Erz, mittels Chlorschwefels berichtet. Der Prozess ergiebt Zink als reines Metall, Silber als reiche Bleilegierung, Blei als Metall oder als Verbindung mit Zink und Schwefel. (B. f.; vergl. d. Zeitschr. **7**, 829).

Electrical Review **40**, 176—177. E. Wilson. The commercial importance of aluminium, II. Eine interessant geschriebene Zusammenstellung. Zu einem kurzen Referat eignet sich die Darstellung nicht.

Amer. Electrician **14**, 84. H. F. Shepherd. The construction of a small storage cell. (B. f.)

La chimica industriale **4**, 51—52 (1902). C. Formenti. Dosaggio dell'Acido acetico negli accumulatori di piumbo. Behandelt eine Methode zur Bestimmung der Essigsäure in Bleiakkumulatoren.

Elektrotechnische Gesellschaft in Köln, Sitzung vom 18. Dezember 1901. Elektrotechn. Zeitschr. 1902, 141. M. U. Schoop. Die elektrolytische Wasserzersetzung und die Verwendungsgebiete von Sauerstoff und Wasserstoff.

Elektr. Anz. **19**, 441—443, 502—504. O. V. Kritik der elektrischen Schmelzöfen. (B. f.)

Eingelaufene Bücher. (B. f.)

Energie und Recht, eine physikalisch-juristische Studie von Dr. E. Budde. Verlag von C. Heymann, Berlin 1902.

A travers la matière et l'énergie par Docteur F. E. Blaise. Verlag von Ch. Delagrave, Paris 1902.

Die Fabrikation der Bleichmaterialien von V. Hoebling, k. k. Oberkommissar u. s. w. des Patentamtes, Honorardozent u. s. w. in Wien. Verlag von Springer, Berlin 1902.

Zinn, Gips und Stahl vom physikalisch-chemischen Standpunkt. Vortrag, gehalten im Verein der Deutschen Ingenieure in Berlin von J. H. van't Hoff. Verlag von Oldenbourg, München-Berlin 1901.

Das Weltall, illustrierte Zeitschrift für Astronomie und verwandte Gebiete. Herausgegeben von F. S. Archenhold. Verlag von Schwetschke & Sohn, Berlin. 2. Jahrgang.

Fortschritte der Physik im Jahre 1902. Dargestellt von der Deutschen physikalischen Gesellschaft. 1. Jahrgang. Verlag von Vieweg & Sohn, Braunschweig.

Rauchplage und Brennstoffverschwendung und deren Verhütung von E. Schmatolla. Verlag von Jänecke, Hannover.

PATENTNACHRICHTEN
für die elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Anmeldungen.

(Text und Abbildungen dieser Anmeldungen können im Patentamte eingesehen werden. Bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Datum der Auslage ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig. Auszüge aus diesen Anmeldungen können von den Abonnenten dieser Zeitschrift durch Vermittlung der Verlagsbuchhandlung bezogen werden.)

Ausgelegt am 23. Januar 1902:

Arlt, Görlitz, Verfahren zur Elektrolyse von Salzlösungen mittels frei fallender Quecksilberkathode. A. 8004 vom 29. 4. 01. Kl. 12l.

Pape und Witter, Hamburg, Verfahren zur Abröstung von fein zerkleinertem Sulfiderz. P. 11304 vom 7. 2. 00. Kl. 40a.

Berg, Eveking, Verfahren zum Zähemachen von Aluminium-Silberlegierungen. B. 30244 vom 4. 4. 01. Kl. 40b.

Wheatly, London, Kupfer-Zinklegierung. W. 17575 vom 24. 4. 01. Kl. 40b.

Nodon und Piettre, Paris, Verfahren zur Reinigung von Zuckersäften durch Elektrolyse und Mangansuperoxyd. N. 5801 vom 7. 8. 01. Kl. 89c.

Am 30. Januar 1902:

Schwerin, Wildenhoff, Vorrichtung zur Entwässerung, bezw. Entsäftung von mineralischen, pflanzlichen oder tierischen Stoffen; Zus. zu Pat. 124509. Sch. 17797 vom 25. 9. 01. Kl. 12b.

Armstrong, London, Zinkschachtofen mit gekühltem Gestell. A. 7395 vom 13. 9. 00. Kl. 40a.

Herter, Beuthen, Verfahren zum Raffinieren und Giessen von Zink. H. 25795 vom 12. 4. 01. Kl. 40a.

Hevitt, Newark, und Coe, New York, Verfahren zur Herstellung einer aus annähernd gleichen Mengen bestehenden Blei-Kupferlegierung. H. 25769 vom 9. 4. 01. Kl. 40b.

Husum und Nielsen, Frederiksberg, Salbe zum Löten von unedlen Metallen. H. 26681 vom 19. 9. 01. Kl. 49f.

Aschermann, Cassel, Verfahren zur Abscheidung von Eiweissstoffen aus Säften auf elektrolytischem Wege. A. 7567 vom 1. 12. 00. Kl. 89c.

Am 3. Februar 1902:

Heraeus, Hanau, Verfahren zur Herstellung einer Platinelektrode. H. 25670 vom 21. 3. 01. Kl. 12h.

Hulin, Paris, Verfahren zur Herstellung wässeriger Wasserstoffsuperoxyd-Lösung aus Natriumsuperoxyd. H. 25618 vom 14. 3. 01. Kl. 12i.

Greenwood, London, Apparat zur Elektrolyse von Alkalisalzlösungen mit zwischen Anoden- und Kathodenkammer über einer zwischengeschalteten Elektrode cirkulierendem Quecksilber. G. 15180 vom 24. 12. 00. Kl. 12l.

Bierend, Clausthal, Destillationsverfahren zur Gewinnung von reinem, insbesondere zinkfreiem Cadmium. B. 29809 vom 9. 8. 01. Kl. 40a.

Knudsen, Sulitjelma, Bessemerofen zum ununterbrochenen Schmelzen und Anreichern von sulfidischen Erzen. K. 21763 vom 19. 3. 01. Kl. 40a.

Patenterteilungen:

Erteilt am 20. Januar 1902:

Morck, Wiesbaden, Verfahren zur Auslösung des Sylvins aus Hartsalz. Nr. 128999 vom 14. 3. 01 ab. Kl. 12l.

Fraissinet, Colditz i. S., Vorrichtung zum Einspannen von Elektroden in flaschenhalsähnliche Gefässöffnungen. Nr. 128915 vom 18. 1. 01 ab. Kl. 12h.

Langville, New York, Thermosäule mit Kühlrohrleitung. Nr. 128856 vom 13. 7. 00 ab. Kl. 21b.

Michalowski, Krakau, Erregerflüssigkeit für elektrische Sammler. Nr. 128974 vom 11. 8. 01 ab. Kl. 21b.

Dessauer, Aschaffenburg, Elektrolytischer Stromunterbrecher mit selbstthätiger Einstellung der Anode. Nr. 129023 vom 9. 6. 01 ab. Kl. 21g.

Leask und Bellis, London, Elektrischer Heizkörper, welcher in die zu erhitzende Flüssigkeit eingetaucht wird. Nr. 128857 vom 23. 12. 00 ab. Kl. 21h.

Cohu, Paris, und Geisenberger, Chêne-Bourg, Verfahren zum Trennen der bei dem Auslaugen von Erzen mit Salzsäure erhaltenen Chloride durch Abkühlung. Nr. 128918 vom 14. 9. 00 ab. Kl. 40a.

Chemische Fabrik Innerste-Thal, Langelsheim, Verfahren zum Aufschliessen von zink- und baryumhaltigen Kupferschlacken. Nr. 128919 vom 11. 12. 00 ab. Kl. 40a.

Jasset und Cinqualbre, Paris, Verfahren zum Vernickeln von Metallgegenständen durch Anreiben. Nr. 128863 vom 30. 12. 00 ab. Kl. 48a.

Am 27. Januar 1902:

Gesellschaft zur Einführung und Verwertung des Mechernichschen magnetischen Aufbereitungsverfahrens, Frankfurt a. M., Verfahren zur elektromagnetischen Aufbereitung zur gleichzeitigen Trennung mehrerer Stoffe von verschiedener magnetischer Erregbarkeit; Zus. zum Pat. 127791. Nr. 129240 vom 2. 2. 00 ab. Kl. 1b.

d'Orlowski und de Vulitch, Paris, Verfahren und Apparat zur Darstellung von Carbid. Nr. 129226 vom 20. 12. 00 ab. Kl. 12i.

Chemische Fabrik Innerste-Thal, Langelsheim, Verfahren zur Gewinnung von Chlorbaryum aus Rückständen, wie sie bei der Abtreibung des Zinks aus mit Kalk und Kohle versetzten zink- und baryumhaltigen Kupferschlacken verbleiben. Nr. 129063 vom 25. 11. 00 ab. Kl. 12m.

Keller, St. Quen, Elektrischer Ofen mit beweglichen und hintereinander geschalteten Elektroden. Nr. 129282 vom 16. 12. 99 ab. Kl. 12h.

Watzl und Frankenschwert, Nürnberg, Verfahren zum Ueberziehen von Metallen mit anderen Metallen durch Aufschmelzen. Nr. 129212 vom 14. 5. 01 ab. Kl. 48b.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Verbleiung von stabförmigen, metallenen Voll- oder Hohlkörpern. Nr. 129103 vom 11. 7. 01 ab. Kl. 48b.

Am 3. Februar 1902:

Brochet und Ranson, Paris, Verfahren zur Gewinnung der Erdalkali-Hydroxyde auf elektrolytischem Wege. Nr. 129324 vom 8. 6. 01 ab. Kl. 12m.

Lewy und Ruhmer, Berlin, Elektrolytischer Stromunterbrecher für Wechselstrom. Nr. 129432 vom 26. 4. 01 ab. Kl. 21g.

The International Metal Extraction Company, Denver, Verfahren zur Gold- und Silbergewinnung durch Amalgamation. Nr. 129437 vom 8. 1. 01 ab. Kl. 40a.

Wilson, Putney, Anodenbürste für Handgalvanisierung. Nr. 129337 vom 24. 6. 00 ab. Kl. 48a.

Société anonyme l'Oxhydrique, Brüssel, Verfahren und Vorrichtung zum Löten mittels einer Sauerstoff-Wasserstoff-Flamme. Nr. 129300 vom 12. 2. 01 ab. Kl. 49f.

Madden, Newark, Vorrichtung zum Pressen von Sammlerbatterie-Platten und dergl. Nr. 129397 vom 20. 6. 01 ab. Kl. 49i.

NEUE BÜCHER.

Les applications pratiques des ondes électriques. Télégraphie sans fil. Télégraphie avec conducteur. Eclairage commande à distance. Par Albert Turpain. Verlag von C. Naud, Paris. 8°, 412 Seiten mit 271 Figuren. Preis kartonniert 12 Frcs.

Die unsterblichen Verdienste des Physikers Hertz sind von der wissenschaftlichen Welt stets voll anerkannt worden, und es herrschte eine rege Beteiligung an dem Ausbau des Gebäudes, zu dem Hertz den Grundstein gelegt hat. Der Name Hertz' ist aber nur in wissenschaftlichen Kreisen genannt worden, erst seit der viel besprochenen Erfindung Marconis, der Telegraphie ohne Draht, ist auch das Interesse weiterer Kreise für die Hertzschen Arbeiten grösser geworden. Es ist deshalb jedenfalls ein dankenswertes Unternehmen des Verf., dass er den Werdegang unserer Kenntnis über elektrische Wellen populär und eingehend dargestellt hat. Das vorliegende Buch teilt sich in die Kapitel: 1. Erzeugung und Beobachtung elektrischer Wellen; 2. Apparat zur Erzeugung derselben; 3. und 4. Anwendung zur Telegraphie; 5. Ströme hoher Frequenz; 6. Anwendung der elektrischen Wellen für Beleuchtungszwecke; 7. Anhang. H. D.

Vorträge für Aerzte über physikalische Chemie. Von Dr. E. Cohen-Amsterdam. Verlag von W. Engelmann, Leipzig. 1901. VIII und 249 Seiten mit 49 Figuren.

Obwohl der Gegenstand dem engeren Gebiete dieser Zeitschrift nicht angehört, so sei doch nicht unterlassen, auf dieses ebenso interessante wie zuverlässige Buch unseres wohlbekannten Mitarbeiters hinzuweisen.

R. A.

SPRECHSAAL.

Erklärung.

In der Nummer 1 dieser Zeitschrift S. 18 befindet sich eine kurze Kritik eines in der „Zeitschrift für angewandte Chemie" erschienenen Aufsatzes des Herrn Wentzky über die Erfindungen meines verstorbenen Bruders Dr. Karl Hoepfner. Der Schlusssatz jenes Aufsatzes giebt dem Herrn Referenten Veranlassung, eine Vermutung über eine Charaktereigenschaft meines verstorbenen Bruders zu äussern, welche dem Verstorbenen sehr fern gelegen hat. Ich bin es dem Andenken meines Bruders schuldig, festzustellen, dass jene Eingenommenheit, um nicht den härteren Ausdruck des Herrn Referenten „Eigendünkel" zu gebrauchen, in dem arbeitsreichen Leben meines Bruders keinen Platz hatte, und dass wohl auch keiner seiner früheren Gegner, falls er meinen Bruder persönlich kannte, jener Eigenschaft ihn beschuldigen wird; ferner ist der äusserliche Beweis dafür, wie sehr meinem Bruder jene Eigenschaft fehlte, die Thatsache, dass er doch kaum von seinen so zahlreichen Erfindungen eine nennenswerte Reklame machte und nur gelegentlich zur Abwehr öffentlicher unberechtigter Angriffe das Wort ergriff. So war auch jene Rede, auf die Herr Wentzky sich bezieht, eine polemische gewesen, die mein Bruder noch wenige Wochen vor seinem Tode im Bezirksverein Deutscher Chemiker in Frankfurt a. M. gehalten. In diesem Zusammenhang ist auch jener Schlusssatz zu verstehen:

„Hiernach darf ich, ohne unbescheiden zu sein, wohl sagen, ich habe ein ganzes System geschaffen für die Extraktion, bezw. elektrolytische Gewinnung der Schwermetalle aus Lösungen (ausser Eisen natürlich), ein System, welches den Beweis der Brauchbarkeit und kommerziellen Oekonomie bereits geliefert hat. Mag im einzelnen im Laufe der Zeit hier und da, je nach lokalen Bedürfnissen, ergänzt und gebessert werden, die Basis der Elektrometallurgie der Zukunft kann als festgelegt gelten".

In dem ganzen Zusammenhang bezog sich der Ausdruck „Elektrometallurgie" auf das spezielle, wenn auch umfangreiche Gebiet der elektrolytischen Gewinnung der Schwermetalle, Kupfer, Nickel, Silber, Zink direkt aus den Erzen, auf welchem Gebiet wohl niemand meinem Bruder das Verdienst, bahnbrechend gewirkt zu haben, bestreiten wird. Was daher sachlich gegen den Inhalt dieses Schlusssatzes einzuwenden wäre, wüsste ich nicht zu sagen, und ich behalte mir vor, in einer späteren Veröffentlichung einiger im Nachlass meines verstorbenen Bruders vorgefundener, meiner Auffassung nach sehr wichtiger Verfahren, die bisher nicht bekannt geworden sind, hierauf zurückzukommen.

Wie sehr übrigens mein Bruder berechtigt war, zur Abwehr entgegentretender Behauptungen in selbstbewusster Weise auch die Zukunft dieses Teiles der Elektrometallurgie als festgelegt zu betrachten, bestätigten mir die mündlichen Angaben der Fabrikleiter von Brunner, Mond & Co. in Winnington, England, wo nach meines Bruders Verfahren arsenfreies Zink direkt aus den Erzen, mit Chlorkalk als Nebenprodukt, in grossem Maassstabe gewonnen wird, dann der Elektrometallurgischen Gesellschaft in Papenburg, welche nach dem Chlorürverfahren Kupfer und Nickel produziert, und der „Ersten Oesterreichischen Sodafabrik" in Hruschau, welche ebenfalls Zink und Chlorkalk gewinnt. Von allen Seiten wird mir versichert, dass

die technischen Schwierigkeiten, die dem Verfahren, direkt, d. h. ohne metallurgische Zwischenprodukte, aus den Erzen Metalle höchster Reinheit zu gewinnen, früher anhafteten und nur von einem Fachmann gerecht gewürdigt werden können, definitiv überwunden sind.

Dr. Ludwig Hoepfner,
Berlin W., Neue Winterfeldstrasse 22.

Bemerkung zu Dr. L. Hoepfners Erklärung.

Nachdem der Versuch, die Angelegenheit durch eine kurze Erklärung meinerseits beizulegen, durch einen sehr unfreundlichen Brief des Herrn Dr. L. Hoepfner leider gescheitert ist, wünschte die Redaktion in Berücksichtigung dessen, dass es sich um die Verteidigung eines Verstorbenen handelt, der vorstehenden Erklärung Raum zu geben. Es sei deshalb zur Klärung der Sachlage darauf hingewiesen, dass die Art, wie Wentzky die Meinungsäusserung des Verstorbenen über sich selbst mitteilt, bei mir und auch bei anderen, wahrscheinlich bei allen, die es gelesen haben, den Eindruck hervorgerufen hat, dass Dr. K. Hoepfner ein etwas reichlich stark entwickeltes Selbstbewusstsein gehabt haben müsse, und ich bedauerte, dass Wentzky diese wenig sympathische Eigenschaft desselben möglichst krass zur Darstellung brachte und damit dem Andenken des Verstorbenen schadete. Sind aber diese Worte in einer Polemik gesprochen worden und nur auf ganz spezielle Fälle gemünzt gewesen, was weder aus der Darstellung Wentzkys, noch aus den Worten selber hervorgeht, so ist das Selbstbewusstsein erheblich abgeschwächt.

Da die Tonart von Herrn Dr. L. Hoepfners Briefen mir eine direkte Korrespondenz unmöglich macht, so benutze ich die Gelegenheit, hervorzuheben, dass nach dem eben Gesagten nicht mir, sondern dem Artikel der Zeitschr. f. angew. Chemie, der zu der von mir ausgesprochenen Vermutung Anlass gab, die Unzufriedenheit des Dr. L. Hoepfner gerechterweise hätte gelten sollen.

H. Danneel.

Ueber Siliciumgehalt von Aluminium.

Unter diesem Titel hat Herr Dr. Hans Goldschmidt im vorletzten Heft dieser Zeitschrift (Nr. **8**, S. 123) eine Anmerkung zu unseren Versuchen über Aluminiumdarstellung gemacht, die sich mit dem Siliciumgehalt des von uns bereiteten Metalls beschäftigt. Herr Goldschmidt hebt als auffällig hervor, dass der Siliciumgehalt, den wir fanden, wesentlich kleiner ist, als der des üblichen Handels-Aluminiums, obwohl wir nicht mit reineren Materialien gearbeitet haben, wie sie in der Technik verwendet werden (den Druckfehler „reinen" statt „reineren" hat Herr Goldschmidt im letzten Hefte freundlichst selbst berichtigt). Herr Goldschmidt ist geneigt anzunehmen, dass unser Aluminium reicher an Silicium war und dass unsere Analyse einen zu niedrigen Gehalt an diesem Nebenbestandteil ergab, weil wir, der Vorschrift Moissans folgend, das Metall in Salzsäure lösten, wobei Siliciumwasserstoff mit dem Wasserstoff entweicht.

Es ist nun wohl nicht zu bezweifeln, dass die Auflösung des Aluminiums in Salzsäure eine Ungenauigkeit zufolge des Verlustes an Siliciumwasserstoff mit sich bringt. Regelsberger (Zeitschr. f. angew. Chemie 1891, S. 360) hat schon vor Moissans bezüglicher Mitteilung darauf hingewiesen, Sibbers (Pharm. Zeitung **42**, 622 [1897]) hat den Punkt später wieder hervorgehoben, Classen hat in seinen ausgewählten Methoden der analytischen Chemie (Bd. I in Gemeinschaft mit Cloeren, Braunschweig 1901, S. 572) um dessentwillen den Ersatz der Salzsäure durch ein oxydierendes Säuregemisch vorgeschlagen, den auch Herr Goldschmidt in seiner Notiz empfiehlt.

Aber die Ungenauigkeit ist nicht erheblich, denn Regelsberger hat in einer Reihe von Vergleichsstimmungen im Durchschnitt einen Fehler von 0,05 % Silicium konstatiert, wenn er einerseits Salzsäure, andererseits Kalilauge, welche keinen Siliciumwasserstoff entweichen lässt, zum Auflösen des siliciumhaltigen Aluminiums benutzte.

Wir können danach nicht annehmen, dass der gegen das Handelsmetall vergleichsweise geringe Gehalt unseres Aluminiums an Silicium, den die Analyse ergab, auf den erörterten Mangel der von uns benutzten Moissanschen Methode zurückgeht.

Es scheint uns näher liegend, den Grund darin zu suchen, dass wir nur wenige Stunden lang elektrolysiert haben. Es lässt sich vermuten, dass in dem sehr kieselsäurearmen Bade zunächst wenig Silicium mitfällt, bis sich die Kieselsäure einigermaassen angereichert hat.

Wir möchten auch darauf hinweisen, dass der relativ hohe Gehalt von 1/2 % Silicium, den Herr Goldschmidt als Regel bei dem Handels-Aluminium bezeichnet, unseres Erachtens auch bei kontinuierlicher Arbeit mit unseren Materialien und Anoden nicht erwartet werden konnte. Wenn die Thonerde 99 % Al_2O_3 und 0,18 % SiO_2 enthält, so ist nach dem Verhältnis der Atomgewichte ein Siliciumgehalt von 0,16 % im abgeschiedenen Metall zu erwarten. Dass die Stromausbeute nicht quantitativ ist, ändert daran nichts, da die Thonerde nur durch Uebergang zu Metall aus dem Bade verschwindet. Auch der Kryolithverbrauch trägt, wenn man die technischen Ziffern für die Verhältnisse eines Dauerversuches heranzieht, nichts bei. Unseres Wissens hat man im grossen früher 10 % Kryolith verbraucht, während in unserer Zeit der Verbrauch nur noch auf 2 % beziffert wird. Enthält der Kryolith 0,2 % SiO_2, und nehmen wir, um ungünstig zu rechnen, 100 g Kryolithverbrauch pro 1 kg Aluminium an, so wird 0,1 g Silicium — also 0,01 % Silicium — pro Kilogramm Aluminium aus dem Kryolith hinzukommen. Als Quelle des Siliciums bleiben danach nur noch die Anoden übrig. Rechnet man in erster Annäherung 1 kg Anodenverbrauch für 1 kg Aluminium, so sieht man gleich, dass hier die Hauptquelle für eine Verunreinigung des Metalls durch Silicium liegt. Jedes Prozent Kieselsäure in der Anode bedeutet rund 1/2 % Silicium im Metall, welches zu den aus der Thonerde stammenden 0,16 % hinzutritt.

Enthält das Metall 1/2 % Silicium, so wird man danach 2/3 % SiO_2 in den Anoden vermuten dürfen. Der Unterschied des europäischen und amerikanischen

Produktes im Siliciumgehalt, den Herr Goldschmidt hervorhebt, legt die Annahme nahe, dass man in den amerikanischen Werken eine grössere Aufmerksamkeit auf den Kieselsäuregehalt der Anoden verwendet. An einer wesentlich reineren Thonerde kann das günstigere amerikanische Ergebnis kaum liegen, da die amerikanischen Werke in erheblicher Menge eine deutsche Thonerde beziehen und verwenden, die, wenn sie auch wohl einige Hundertstel Prozent weniger Kieselsäure enthält als unser Präparat, doch nicht erheblich reiner ist. Was unsere Anodenkohlen anlangt, so haben wir durch Veraschung von 7,0 g im Sauerstoffstrom 0,83 % einer Asche erhalten, die qualitativ nur wenig Kieselsäure aufwies. Zur quantitativen Bestimmung wurden 10,0 g in gleicher Art verascht, die 0,823 % Asche ergaben. Die Asche wurde über dem Gebläse mit Soda drei Stunden aufgeschlossen und die Kieselsäure in üblicher Art abgeschieden. Jene 10 g lieferten 0,0183 g, d. i. 0,183 % SiO_2. Wir verweisen auf die Zahlen von Sproesser (diese Zeitschrift 1901, S. 972), welche im Vergleiche zeigen, dass unsere Anoden danach in der That als relativ sehr aschenarm zu bezeichnen waren, wie wir es gethan haben. Doch erfahren wir neuerdings durch die Firma Dr. Albert Lessing in Nürnberg, dass sie für Aluminiumfabrikation eine Sonderqualität von Anoden mit dem noch kleineren Aschengehalt $\leqq$ 0,4 % herstellt und dass dieser Aschengehalt mit jenem amerikanischer Aluminiumanoden übereinstimmend ist. Durch diese Betrachtungen dürfte sich die von Herrn Goldschmidt betonte Siliciumarmut des amerikanischen Metalles und der relativ höhere Gehalt europäischer Fabrikate ohne Zwang verstehen lassen. Unsere Materialien hätten bei einem genügend lange durchgeführten Dauerversuch danach rund $^1/_4$ % Si im Aluminium ergeben sollen. Zu betonen ist noch, dass das Silicium im Aluminium nur zum Teil gebunden als Silicid, zum erheblichen Teil auch frei als Gemengteil auftritt. Die Möglichkeit einer Veränderung des Siliciumgehaltes durch das mehrmalige Umschmelzen, welchem wir das Metall unterwarfen, erscheint danach nicht ausserhalb des Bereichs der Möglichkeit.

Wir haben schliesslich zu bemerken, dass die Bestimmung des Siliciums in unserem Aluminium für uns lediglich eine beiläufige Bedeutung hatte. Wir wollten zeigen, dass man in einfacher Weise mit Kohletiegeln und Kohleanoden im kleinen ein Aluminium erhält, wie es die Technik im grossen macht, und nicht ein mit Kohlenstoff empfindlich verunreinigtes Erzeugnis. Wir haben auf eine genaue Feststellung des Siliciumgehaltes so wenig Wert gelegt, dass wir von allen quantitativen Bestimmungen einzig diese nur einmal ausführten. Es ist unter diesen Umständen naturgemäss nicht ausgeschlossen, dass ein Wägefehler oder ähnliches untergelaufen ist. Nachdem Herr Goldschmidt, wofür wir ihm zu Dank verpflichtet sind, unsere Aufmerksamkeit auf diesen Punkt gelenkt hat, wollen wir denselben, soweit es unsere Mittel und unsere Zeit erlauben, näher verfolgen, und wir haben bezügliche Versuche begonnen, die wir in dieser Zeitschrift später mitteilen wollen.

Karlsruhe, 1. März 1902.

F. Haber und R. Geipert.

GESCHÄFTLICHE MITTEILUNGEN.

Nach der Zeitschrift „Ellettricista" hat sich in Mailand eine Gesellschaft gebildet, die die Fabrikation von Soda und Chlorkalk, Stoffe, die bisher vom Ausland bezogen wurden, in Italien einführen will. Das Werk, welches in Varallo liegt, erhält vom Sesia-Fluss eine Wasserkraft von 600 PS. Es sollen jährlich 2360 Tonnen Chlorkalk und 2880 Tonnen wässeriges Natriumhydroxyd dargestellt werden, wozu 1200 Tonnen Kalk und 1800 Tonnen Natriumchlorid verbraucht werden sollen. Man hofft, jährlich etwa 128000 Mk. plus zu machen. Die Gesellschaft hat sich mit 1000000 Mk. ausgerüstet.

Zur Ausnutzung der Erfindung von Hopfelt, betreffend einen Graphitwiderstand für elektrische Anlagen, hat sich eine Gesellschaft m. b. H., Berlin, „Graphit", mit 50000 Mk. Stammkapital gegründet.

Die Maschinenfabrik Wilhelmi, Mühlheim, sendet uns Prospekt über eine „Elektro-Rotations-Verbund-Dampfmaschine", Patent Patschke, mit Beschreibung der Maschine und ihrer Vorzüge. Ferner sandte sie uns Beschreibung eines Schraubenflaschenzuges mit ausrückbarem Vorgelege.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit, und zwar nach dem Auslande unter Kreuzband, nach dem Inlande ohne solches, wie bei Tageszeitungen. Die Nachlieferung fehlender Nummern ist deshalb im Inlande möglichst bald bei der Bestell-Postanstalt nachzusuchen, ebenso ist diese — wie auch die Geschäftsstelle — von Adressenänderungen zu benachrichtigen. Etwaige weitere Mitteilungen über fehlende Hefte, insbesondere vom Auslande, sind an die Geschäftsstelle zu richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Herausgegeben von der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft,

unter Leitung von

Prof. Dr. R. ABEGG-Breslau.

Verlag von WILHELM KNAPP in Halle a. S.

Nr. 12. 20. März 1902. VIII. Jahrgang.

Die Zeitschrift für Elektrochemie erscheint wöchentlich einmal an jedem Donnerstag im monatlichen Umfang von etwa 6 Bogen. Das Abonnement kostet vierteljährlich Mk. 4,—. Für Mitglieder der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft kostenfrei. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post (Post-Zeitungs-Katalog Nr. 8485), sowie die Verlagsbuchhandlung von Wilhelm Knapp in Halle a. S., Mühlweg 19, entgegen; Inserate werden für die dreigespaltene Petitzeile mit 30 Pfg. berechnet. Bei Wiederholungen tritt Ermässigung ein.

Die Adresse der Redaktion für Manuskripte u. s. w. ist: Professor Dr. R. Abegg, Breslau, Kaiser Wilhelmstrasse 70. Alle **geschäftlichen Zusendungen** werden an Herrn Privatdozent Dr. H. Danneel, Aachen, Theresienstrasse 19, erbeten. Von Originalarbeiten werden, wenn andere Wünsche **auf den Manuskripten** oder **Korrekturbogen** nicht geäussert werden, den Herren Autoren 25 Sonderabdrücke zugestellt.

Inhalt des zwölften Heftes.

Namen- und Sach-Register.

Bei der Redaktion eingegangene Abhandlung:

W. C. Heraeus: Schmelzpunktsbestimmung des Goldschmidtschen 99 prozentigen Mangans (11. 3.).

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 12. 20. März 1902. VIII. Jahrgang.

ÜBER DIREKTE VEREINIGUNG VON CHLOR MIT KOHLENSTOFF.

Von Dr. *Werner v. Bolton.*

Obwohl das Chlor mit den meisten Elementen unmittelbar reagiert, eine direkte Vereinigung desselben mit Kohlenstoff war bisher noch nicht gelungen, auch Humphry Davy nicht, der einen, zwischen Kohlespitzen übergehenden, elektrischen Flammbogen als Reaktionsvermittler benutzte. Ich kenne die Davysche Versuchsanordnung nicht, glaube aber, dass sie für den gedachten Zweck entweder nicht geeignet war, oder dass er nicht richtig beobachtete, wie aus vorliegender Arbeit zu ersehen sein wird.

Glühende Körper wirken auf viele zusammengesetzte Gase zersetzend. In der Glühlampentechnik wird dieses Verhalten benutzt, um teils die Unebenheiten der Kohlenfäden, die zum Leuchten gebracht werden sollen, auszugleichen, indem man sie in irgend einer Kohlenstoffatmosphäre glühen lässt, teils um diese Inkandescenzkörper mit einer harten und den elektrischen Strom gut leitenden, graphitartigen Kohleschicht zu bekleiden.

Dieselbe Zersetzung eines Kohlenwasserstoffs tritt durch die Einwirkung des elektrischen Flammbogens ein, hier ist aber die Reaktion, der ausserordentlich hohen Temperatur wegen, bedeutend schneller und lässt eine überall gleichmässige Kohlenstoffablagerung nicht zu. Diese Versuche wurden auf zweierlei Weise ausgeführt, indem erstens ein Kohlengasstrom direkt gegen den Flammbogen geleitet wurde, zweitens indem dieser auf ein Kohlengas einwirkte, das in einen Rezipienten eingeschlossen war. Bei ersterem Versuch war die Verwendung eines brennbaren Kohlenwasserstoffs ausgeschlossen, da der Flammbogen in Luft gebildet wurde, und es wurde deshalb Tetrachlorkohlenstoffdampf gewählt, der unter lebhaftem Druck aus einer Glasspitze gegen den Flammbogen strömte. Das Resultat war das zu erwartende, indem das Kohlenstofftetrachlorid in seine Komponenten zerlegt wurde, wobei der ausgeschiedene Kohlenstoff, nach Art einer stark russenden Petroleumlampe, sich in den Raum verbreitete und starker Chlorgeruch sich bemerkbar machte. Dieselbe Reaktion erhält man aber auch mit einer ganz geringen Wärmequelle. Nähert man nämlich einem Gefäss mit Tetrachlorkohlenstoff ein brennendes Streichholz, so steigen relativ starke Russwolken auf, und dieser Kohlenstoff würde auch als Flamme brennen, wenn sie das zugleich gebildete Chlor nicht ersticken würde.

Die folgenden Versuche machte ich in geeigneten Rezipienten, um mit Ausschluss von Luft und andern unerwünschten Faktoren zu arbeiten. Bevor ich die weiteren Reaktionen schildere, will ich den verwendeten Apparat beschreiben.

Fig. 60.

Die Fig. 60 zeigt ein cylindrisches Glasgefäss *A* von etwa 300 ccm Inhalt. An beiden Enden sind die Halsansätze *b b* angeschmolzen und neben diesen je ein Röhrchen mit Schlauchansatz *c c*. In die Hälse sind Gummistopfen *e e* eingedrückt, durch die je ein eiserner Elektrodenhalter *dd* in das Innere des Rezipienten ragt, von denen jeder an seinem Ende einen Kohlenstift von 4 mm Durchmesser *ff* trägt. Statt dieser Kohlenstifte kann Platin-Iridiumdraht verwandt werden. Die Elastizität der Gummistopfen ermöglicht es, die beiden Elektroden durch Drücken zur Berührung zu bringen, um hierdurch, bei Stromschluss, den Flammbogen zu bilden, da, bei Aufhebung des Drucks, das Gummi zurückschnellt und die beiden Elektroden voneinander

entfernt, und zwar auf dieselbe Distanz, die vorher eingestellt worden war. Die Röhrchen *cc* sind zur Durchleitung von Gasen bestimmt und tragen je einen Luftpumpengummischlauch mit Quetschhahn.

Wird der elektrische Flammbogen bei vollständig evakuiertem Rezipienten gebildet, so beschlagen seine Wandungen bald mit zerstäubtem Kohlenstoff, wobei die Lichtausstrahlung der glühenden Elektrodenspitzen eine relativ geringe und der Bogen sehr unruhig und flackernd ist. Wird etwas Luft durch Oeffnen eines Quetschhahnes zugeführt, so steigt die Lichtwirkung stark, um bald wieder abzunehmen. Wird nun von neuem Luft eingelassen, tritt, bei geeigneter Mischung der vorher durch den Flammenbogen zersetzten und der frisch zugeführten Luft, eine heftige Explosion ein, durch die die Stopfen fortgeschleudert werden. Aus der glühenden Kohle und dem Sauerstoff der Luft hat sich also zuerst Kohlensäure und daraus Kohlenoxyd gebildet.

Acetylen wird in seine Komponenten zerlegt, wobei die Glaswandungen mit einer dichten Russschicht belegt werden und an den Elektroden sich dicke, himbeerförmige, harte Kohlenstoffablagerungen bilden, die dort am stärksten sind, wo die Erhitzung am höchsten war, auch um den Bogen selbst, der wie in einen porösen Kanal eingeschlossen erscheint, bis er aufhört, wenn der ausgeschiedene Kohlenstoff die beiden Elektroden miteinander direkt verbindet. Genau das gleiche Verhalten zeigt das Benzol und jedenfalls auch viele andere, kohlenstoffreiche Gase. Ihre Rekonstruktion ist aber auf diesem Wege nicht möglich.

Anders verhält sich dabei das Chlor und seine Verbindungen, soweit sie gasförmig oder vergasbar sind.

Wird der Rezipient mit Chlorwasserstoff gefüllt und der Flammbogen gebildet, so brennt er in dem Gase bei 60 Volt und 3 Amp. etwa eine Viertelstunde, anfangs ruhig, dann immer mehr flackernd, schliesslich tritt heftige Explosion ein, die den Rezipienten zertrümmert. Das Gas war also in seine Komponenten zerlegt worden, eine Bindung des Chlors durch den glühenden Kohlenstoff der Elektroden aber nicht eingetreten, sondern eine Rekonstruktion des Chlorwasserstoffs, da das Chlor mit Wasserstoff sehr leicht reagiert, aber mit Kohlenstoff, bei Gegenwart anderer, ihm näher verwandter Substanzen gar nicht.

Sollte der glühende Kohlenstoff der Elektrodenspitzen in direkte Reaktion mit Chlor gebracht werden, so waren zwei Wege offen. Erstens: Der Rezipient musste mit einem Chlorgase gefüllt werden, dessen Zersetzungsprodukte nicht rekonstruiert werden konnten.

Zweitens: der Flammbogen musste auf reines Chlorgas einwirken.

Bei dem ersten Versuch wurde der Rezipient mit Tetrachlorkohlenstoff-Dämpfen gefüllt und der 4 mm lange Bogen bei 57 Volt und 3,5 Amp. unterhalten. Die Wandungen des Gefässes beschlugen stark mit Kohlenstoff, der Bogen war unruhig und die Lichtwirkung der Elektroden sehr gering, die Spitzen nutzten sich ab, und nach etwa dreistündiger Einwirkung sahen sie flach und glänzend aus, an den Rändern waren Verdickungen wahrzunehmen, wie von niedergeschlagenem Kohlenstoff. Bei Oeffnung des Rezipienten war ein starker Chlorgeruch wahrzunehmen. Die Verdickungen an den Elektroden konnten thatsächlich durch den Kohlenstoff des zersetzten Mediums entstanden sein, denn der ausgeschiedene Kohlenstoff setzt sich nicht allein auf den Wandungen des Gefässes nieder, sondern vorwiegend an den Enden der Elektroden, besonders an den höchst erhitzten Stellen, wie aus den Versuchen mit Acetylen und Benzol ersichtlich ist. Dieses Experiment war also für den gedachten Zweck nicht verwendbar, da der ausgeschiedene Kohlenstoff den Bogen verdeckt und ein Zuströmen des frei gewordenen Chlors zu den höchst erhitzten Stellen verhindert.

Sollte eine direkte Vereinigung von Chlor und Kohlenstoff durch den Flammbogen erreicht werden, war nur der zweite Weg offen: seine Einwirkung auf eine reine Chlor-Atmosphäre. Dementsprechend wurde durch den Rezipienten durch Schwefelsäure getrocknetes, aus Mangansuperoxyd und Salzsäure erhaltenes Chlorgas geleitet und, nach völliger Verdrängung der Luft, der elektrische Flammbogen gebildet. Nach sechsstündiger Einwirkung bei 43 Volt und 5 Amp. war beim Chlor keine Spur irgend welcher Einwirkung wahrzunehmen, das Chlor strich unverändert durch den Apparat, wohl aber hatten

sich die Enden der Kohle-Elektroden etwas verflacht, und ihre Entfernung voneinander war augenscheinlich etwas grösser geworden, es musste also dennoch eine Einwirkung stattgefunden haben, und die gebildeten Produkte waren, ihrer geringen Menge wegen, unerkannt entwichen. Es war offenbar, dass die Reaktion nur sehr langsam und schwierig vor sich ging, man also, sollte überhaupt eine Vereinigung von Chlor und Kohlenstoff erzielt werden, und sollten sich nachweisbare und bestimmbare Körper bilden, das Chlor in den Rezipienten einschliessen musste, um eine nachhaltige Einwirkung des Flammbogens auf ein bestimmtes Quantum des Gases zu erhalten.

Es wurde daher der Rezipient (Fig. 60) mit reinem, trockenem Chlorgas angefüllt, der Bogen bei 42 Volt und 5,5 Amp. gebildet und, nachdem der durch die Erhitzung entstandene Ueberdruck durch eine der Ansatzröhren entlassen war, das Gefäss vollkommen geschlossen, so dass weder Chlor entweichen noch Luft zutreten konnte.

Die Kohle-Elektroden waren vor dem Versuch gewogen worden, auch ihre Porosität und somit ihr Luftgehalt bestimmt worden und ergab in beiden Kohlen ein Luftquantum von 0,657 ccm, das ist 0,000847 g Luft oder 0,000177 g Sauerstoff. Da der Inhalt des Rezipienten aus etwa 1,5 g Chlor bestand, so konnte die geringe Menge Sauerstoff, die zur Bildung von Phosgen aus dem beim Brennen entstehenden Kohlenoxyd und Chlor führen konnte, vernachlässigt werden. Die Bestimmung der Porosität geschah durch Wiegen der getrockneten Kohlen und abermaliges Wiegen, nachdem sie im Vacuum mit Wasser getränkt worden waren.

Nach halbstündiger Einwirkung des Bogens begann sich am untern Ende des Rezipienten ein feiner Krystallhauch abzuscheiden, der immer stärker wurde und nach etwa vier Stunden deutlich als aus feinen, seidenglänzenden Nadeln bestehend erkennbar war. Die Enden der Kohle-Elektroden waren stark verändert, die positive pilzartig verdickt, die negative etwas abgenutzt und froschlaichartig aussehend. Als kein weiteres Wachstum der Krystallmasse zu beobachten war, wurde der Apparat auseinandergenommen und zunächst die Kohle wieder gewogen:

Positive Kohle vor dem Brennen	=	1,9267 g
„ „ nach „ „	=	1,9279 „
Zunahme	=	0,0012 g
Negative Kohle vor dem Brennen	=	1,3100 g
„ „ nach „ „	=	1,2848 „
Abnahme	=	0,0252 g

Während die positive Kohle also an Gewicht zugenommen hatte, hatte die negative abgenommen, und zwar um 0,024 g mehr als die Zunahme der positiven betrug. Diese 0,024 g Kohlenstoff mussten also entweder in der Krystallmasse gefunden werden oder auch teilweise in einer eventuellen, gasförmigen Chlorkohlenstoffverbindung im Rezipienten.

Die Krystalle hafteten sehr fest an der Glaswandung; sie wurden teils abgekratzt, wobei Verluste nicht zu umgehen waren, und der Rest durch Benzol zur Lösung gebracht. So wurde eine Menge von ungefähr 0,02 g nach etwa sechsstündiger Einwirkung eines Stromes von 5,5 Amp. bei 42 Volt Spannung erhalten. Die Substanz besteht aus seidenglänzenden, anscheinend regulären Nadeln vom Schmelzpunkt 225 Grad. Zur Analyse war die Menge zu gering. Oft wiederholte Versuche ergaben stets eine sehr bescheidene Ausbeute. Jedoch konnten in ihr qualitativ Chlor und Kohlenstoff nachgewiesen werden, und, da der Schmelzpunkt der des Hexachlorbenzols ist, so ist die Annahme berechtigt, dass sich in diesem Falle wirklich dieser Körper gebildet hatte.

Um die Ausbeute von krystallisierter Substanz womöglich zu vergrössern und ihre mögliche Rückbildung zu gasförmigen Verbindungen zu vermindern, gab ich dem Apparat eine andere Form, von der Erwägung ausgehend, dass, je weniger häufig die gebildeten Produkte am Flammbogen vorbeigewirbelt werden, auch die Gefahr ihrer abermaligen Spaltung verringert würde. Es wurde dementsprechend der Apparat bedeutend vergrössert und ihm ein Inhalt von etwa zwei Litern gegeben. Durch eine Einschnürung wurde der gläserne Behälter in zwei Teile geteilt, einen oberen, in dem der Flammbogen einwirkte, als Reaktionskammer, und eine untere, kugelförmige Abteilung, der Krystallisationskammer, wie aus der photographischen Aufnahme (Fig. 61) zu ersehen ist.

Die Kohle-Elektroden hatten einen Durchmesser von 8 mm und eine Länge von 20 cm, ihre Spitzen standen beim Einschalten des Stromes, das durch Drücken auf die, nunmehr aus Messing bestehenden Hülsen, die durch Gummistopfen führten, bewirkt wurde, drei Millimeter auseinander. Hinter einem der mit Glashahn versehenen Ansatz- und Zuleitungsrohre war als Reservechlorbehälter noch ein

Fig. 61.

Glasballon von fünf Liter Inhalt eingeschaltet. Bei dauerndem Chlorstrom und einer Bogenspannung von 43 Volt bei 6 Amp. Strom hatte sich nach vier Stunden noch keine Spur irgend einer krystallisierten Verbindung gebildet. Nunmehr wurden die Hähne geschlossen, und bereits nach einer halben Stunde begannen in der Krystallisationskammer farnkrautartige Krystallgebilde emporzuschiessen, und zwar vorwiegend um den Aequator der Kugel, wie Fig. 61 es zeigt.

Aber schon von Beginn des Versuches an, also bei stetigem Chlorstrom, hatten sich die Enden der Elektroden verändert, sie bekamen ein zerfressenes und abgeflachtes Ansehen. Eine Reaktion musste also stattfinden, und zwar wahrscheinlich die Bildung einer gasförmigen Chlorkohlenstoffverbindung, die teilweise wieder zersetzt worden war, denn das Ende der positiven Elektrode hatte sich verbreitert, es war also hier Kohlenstoff niedergeschlagen worden, ganz ähnlich wie bei der Einwirkung des Bogens auf Tetrachlorkohlenstoff. Hier war er gasförmig mit dem Chlorstrom entwichen und teils zersetzt worden. Bei durchgreifender Chlorierung von Tetrachlorkohlenstoff entstehen nun leicht die Chlorkohlenstoffe $C_2 Cl_4$, $C_2 Cl_6$ und $C_6 Cl_6$, Perchloräthylen, Perchloräthan und Hexachlorbenzol. Der hypotetische Tetrachlorkohlenstoff musste also recht lange der Einwirkung von Flammbogen und Chlor ausgesetzt werden, um die eine der krystallisierenden Verbindungen $C_2 Cl_6$ oder, wie im kleineren Rezipienten, bis zur völligen Ringbildung gebracht, $C_6 Cl_6$ zu geben. Dieses wurde durch Schliessung der Hähne erreicht. Da die Krystallbildung nur sehr langsam war, wurde die Krystallisationskammer in eine Kältemischung gebracht, wodurch die Ausscheidung des Körpers wesentlich beschleunigt wurde. Nach sechsstündiger Dauer des Versuches war das Resultat 0,6 g einer kampferartig riechenden Krystallmasse, die an den Glaswandungen sehr fest haftete und unter dem Mikroskop rhombische und reguläre Säulen zeigte, die meist zu farnkraut- oder schneeflockenähnlichen Gebilden zusammengewachsen waren.

Die Analysen dieser Substanz, die durch wiederholte, gleichmässige Versuche immer wieder gewonnen wurde, führte mein Assistent, Herr Dr. E. Meimberg, aus. Der Schmelzpunkt und Siedepunkt lagen zusammen bei 184 bis 186°. Die Krystalle lösen sich leicht in Alkohol, Benzol, Aether, Benzin, Petroläther, Chloroform und Terpentinöl.

Die kampferartig riechenden, durchsichtigen Krystalle, die mehrere Millimeter Länge erreichen, sind schon bei gewöhnlicher Temperatur, besonders aber im Vacuum, flüchtig. Sie lösen sich beim Kochen in Salpetersäure und krystallisieren beim Erkalten unverändert wieder aus.

Salzsäure hat keinen Einfluss. Beim Kochen mit Natriumalkoholat liess sich $C\,Cl_4$ nachweisen [1]). Beim Eintragen der Verbindung in eine mit Schwefelwasserstoff gesättigte, weingeistige Lösung von Kaliumsulfhydrat, trat lebhafte Reaktion ein. Die fraktioniert abdestillierte Lösung scheidet auf Zusatz von Wasser ätherisch riechendes Perchloräthylen aus [2]).

Analyse:

I. 0,2325 g Substanz gaben 0,0838 g CO_2,
II. 0,3168 „ „ „ 0,1138 „ „
III. 0,2476 „ „ „ 0,0897 „ „

und:

I. 0,1336 g Substanz gaben 0,4827 „ $Ag\,Cl$,
II. 0,1362 „ „ „ 0,4981 „ „

Die Kohlenstoffbestimmungen wurden im Verbrennungsrohr mit Kupferoxyd und Bleichromat gemacht, die Chlorbestimmungen im zugeschmolzenen Rohr mit Silbernitrat und Salpetersäure, unter Erhitzung bis über 400° während etwa fünf Stunden.

Berechnet für $C_2\,Cl_6$:

$$C_2 = 24{,}006 = 10{,}14\,\%$$
$$Cl_6 = 212{,}718 = 89{,}86\ „$$
$$C_2\,Cl_6 = 236{,}724 = 100{,}00\,\%.$$

Gefunden in drei Analysen:

für C_2 = I. 9,83 %, II. 9,79 %, III. 9,88 %
für Cl_6 = I. 89,35 %, II. 90,42 %.

Die theoretische Berechnung stimmt also mit den Analysenresultaten, deren Abweichungen durchaus in den Fehlergrenzen liegen, sehr gut überein und ergiebt als den im zweiteiligen, grossen Rezipienten entstandenen Körper das Perchloräthan $C_2\,Cl_6$, gewonnen durch direkte Vereinigung von Chlor mit Kohlenstoff.

Bisher konnten Chlorkohlenstoff-Verbindungen nur auf dem Wege der Substitution hergestellt werden, und auch Moissan sagt in seinem Werk „Das Fluor und seine Verbindungen“ [3]): „Wie seit langem bekannt, ist es unmöglich, Chlor direkt mit Kohlenstoff zu vereinigen. Humphry Davy konnte nicht einmal mit Hilfe eines kräftigen elektrischen Lichtbogens eine Vereinigung dieser beiden Elemente erzielen.“

Ich kann mir nur denken, dass Davy das Chlor am Bogen vorüberströmen liess mit demselben negativen Resultat, das ich bei dieser Versuchsanordnung erhielt. Erst ein vollkommener Abschluss des Chlorquantums und eine durchgreifende Einwirkung des Flammbogens ergeben in einem engen Rezipienten, in dem die gebildeten Chlorkohlenstoff-Moleküle sehr oft und relativ schnell an den zur höchsten Weissglut gebrachten Enden der Kohlenstoffelektroden vorbeigeführt werden, eine vollkommene Ringbildung von Chlor und Kohlenstoff, das Resultat ist wahrscheinlich Hexachlorbenzol $C_6\,Cl_6$.

Fig. 62.

Wird die Umkreisung des Flammbogens durch Vergrösserung des Rezipienten und Einschaltung einer kühlenden Krystallisationskammer vermindert, so findet keine Ringbildung statt, und es entsteht das Perchloräthan $C_2\,Cl_6$, beide wohl entstanden aus dem sich zuerst bildenden Tetrachlorkohlenstoff, wobei auch die Bildung gasförmiger oder flüssiger Verbindungen, wie $C_2\,Cl_4$, nicht ausgeschlossen ist. Oefters verflüchtigen sich die gebildeten Krystalle, sowohl von $C_6\,Cl_6$ wie $C_2\,Cl_6$ im Rezipienten während der Arbeit des Flammbogens, um sich alsbald an den kühlsten Stellen am schönsten wieder auszuscheiden.

Waren die Elektroden zu Anfang der Versuche gleichmässig zugespitzt in einer Entfernung von etwa 3 mm, so sahen sie nach

1) Reaktion von Geuther, Jahresbericht 1873, 316. Journal für praktische Chemie **7**, 107.

2) Reaktion von Regnault, Liebigs Annalen **33**, 323.

3) H. Moissan, „Das Fluor und seine Verbindungen.“ 1900, 127.

16 Stunden schief abgeflacht, durchlöchert und verdickt aus, wie Fig. 62 zeigt: *A* die Kohlen vor dem Brennen, *B* nach dem Brennen, oben die positive, unten die negative.

Interessant ist die Veränderung der Oberflächen der Kohlen, zwischen denen der Flammbogen unterhalten worden war. Während die positive einer glatten Kraterlandschaft gleicht, ist die negative von symmetrisch gelagerten

Fig. 63.

Vertiefungen, die fast alle die gleiche Grösse haben, übersät und erhält dadurch ein froschlaich- oder kaviarartiges Aussehen. Jede der Vertiefungen ist wohl weiter nichts als ein jeweiliger Fusspunkt des unruhig hin- und herwandernden, von einer Stelle zur andern springenden Lichtbogens. Die Fig. 63 u. 64 zeigen photographische Aufnahmen in dreifacher, linearer Vergrösserung, und zwar Fig. 63 die Oberfläche der positiven und Fig. 64 die der negativen Kohle nach 16stündigem Brennen in Chlor-Atmosphäre.

Mit Brom und Jod wurden analoge Versuche begonnen, wie die vorstehend beschriebenen, sie können aber leider aus Zeitmangel nicht weiter fortgeführt werden. Nur so viel habe ich mit Bestimmtheit ersehen können, dass auch Brom und Jod sich anscheinend direkt mit Kohlenstoff vereinigen, denn der im Apparat (Fig. 61) in Brom-, resp. Joddämpfen wirkende Flammbogen erzeugt in der Krystallisations-

Fig. 64.

kammer krystallisierte Ablagerungen, die sich bei Brom anscheinend leichter bilden als beim Jod. Ich würde mich freuen, wenn diese beiden Elemente, analog meinen Versuchen mit Chlor, von berufener Seite bearbeitet werden würden.

Photoelektrisches Laboratorium von Siemens & Halske, Akt.-Ges.

Charlottenburg, Helmholtzstrasse 4, 3. März 1902.

(Eingegangen: 4. März.)

REPERTORIUM.

ELEKTROMOTORISCHE KRAFT.

E. Biron, **Zur Frage nach den Nebenreaktionen in der Gaskette von Grove** (Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **33**, 474—480. 1901). Der Verfasser zeigt, dass die abnormen Potentialwerte, welche seiner Zeit Smale (Zeitschr. f. physik. Chemie **14**, 577, 1894) für Sauerstoff-Platinelektrode in konzentrierten wässerigen Lösungen von *HCl*, *HBr* und *HJ* erhalten hat, dadurch zu erklären wären, dass wässerige Halogen-Wasserstofflösungen in Gegenwart von Platinschwarz durch den Luftwasserstoff zu freien Halogenen oxydiert werden, welche ihrerseits die feinsten Platinpartikelchen auflösen und somit die Beschaffenheit der Elektrodenoberfläche wesentlich verschlechtern.

Für Chlorwasserstofflösungen konnte unter diesen Umständen das Auftreten des freien Chlors durch den Geruch und die Bildung von $PtCl_4$ auf chemischem Wege festgestellt werden. Auch zeigten direkte Potentialmessungen, dass, wenn dieselben sofort nach dem Eintauchen der Elektroden in die betreffenden Lösungen ausgeführt wurden, die gemessenen Sauerstoffpotentiale sich mit der Konzentration der Säure in derselben Weise wie in Schwefelsäurelösungen veränderten und der von Smale beobachtete abnorme Gang derselben nicht zum Vorschein kam. Zawidzki.

Veränderung der E. M. K. und des Temperaturkoëffizienten des Daniell-Elementes

mit der Zinkkonzentration. J. Chaudier. Compt. rend. **134**, 277—279 (1902). Verf. hat vor, eine Reihe von dem Daniell-Element ähnlich aufgebauten Elementen mit verschiedenen Metallen zu untersuchen. Die Resultate am Daniell-Element, dessen Kupferseite gesättigte Kupfersulfatlösung, dessen Zinkseite Zinksulfatlösung enthielt, gemessen auf $^1/_{10000}$ Volt zwischen 5 und 20°, sind folgende. Die beiden Elementteile waren durch ein Heberohr mit Watte verbunden, deren einer Schenkel $CuSO_4$-, der andere $ZnSO_4$-Lösung enthielt.

Zinksulfat auf 100 Wasser	E. M. K. bei 15°	Temperaturkoëffizient $\frac{dE}{dT}$
0	1,0590	— 0,0024
$^1/_{12}$	1,1138	— 0,00015
$^1/_6$	1,1151	— 0,00013
$^1/_2$	1,1368	+ 0,00005
1	1,1331	+ 0,00005
2	1,1263	+ 0,0003
4	1,1249	+ 0,0003
6	1,1208	+ 0,00016
10	1,1188	— 0,00003
30	1,1054	— 0,0002
60	1,1003	— 0,0002
200 (ges.)	1,0902	— 0,00026

Ueber die Einzelheiten der Messungen ist nichts mitgeteilt. Nimmt man an, dass dieselben zuverlässiger sind als die theoretischen Betrachtungen des Verf., so hat ein Daniell-Element mit konzentrierten und verdünnten Lösungen einen negativen Temperaturkoëffizienten, der bei $^1/_2$ und 7,5 $ZnSO_4$ pro 100 Wasser Null wird und bei etwa 3 ein Maximum aufweist. Verf. will die Nernstsche Formel auf das Element anwenden, giebt ihr aber die Form

$$E = K \cdot T \left(\log \frac{P}{p} - \log \frac{P'}{p'} \right) + T \frac{dE}{dT},$$

woraus er den Schluss zieht, dass die Lösungstension des Zinks stark mit der Verdünnung abnimmt. Es ist das derselbe Fehler, den Hollard in seinem Buche macht, der sich also in Frankreich einbürgern zu wollen scheint. Der Verf. hat anscheinend die osmotische Theorie nicht begriffen, da er aus der Helmholtzschen Formel

$$E = K \cdot W + T \frac{dE}{dT}$$

(Verfasser nennt sie fälschlich „Formel von Lord Kelvin") den Temperaturfaktor in die Nernstsche Formel mit hinübernimmt. Uebrigens kann man aus den Messungen ohne weitere Umrechnung auf die osmotische Theorie des Daniell-Elementes natürlich auch keinen Schluss ziehen, da die elektromotorischen Kräfte an der Berührungsfläche der beiden Lösungen in Rechnung zu setzen wären, die vermutlich einen merklichen Wert haben. H. D.

Ueber das Entladungspotential des Wasserstoffs an einer Quecksilberkathode. A. Coehn und E. Neumann. Zeitschr. f. phys. Chemie **39**, 353—354 (1901). Wie diese Zeitschrift **7**, S 1095 berichtet, haben Coehn und Dannenberg nachgewiesen, dass nicht nur die Spannung, bei der sichtbare Wasserstoffentwicklung stattfindet, sondern auch das Entladungspotential der Wasserstoffionen von dem die Kathode bildenden Metall abhängt. Dadurch ist der Einwand von Ostwald, dass die Oberflächenbeschaffenheit die Verzögerung der Bläschenbildung verursachen könnte, wiederlegt. Verf. teilen nun einen weiteren, für diese Frage entscheidenden Versuch mit. Sie bestimmten die Ueberspannung an festem und flüssigem Quecksilber bei 18, resp. — 85°, und fanden für das Entladungspotential des Wasserstoffs an:

	18°	— 85°
Platin	0,745	0,430 Volt,
Quecksilber	0,346	0,123 „
Differenz	0,399	0,307 Volt.

Völlige Uebereinstimmung war nicht zu erwarten, doch zeigt es sich, dass die Ueberspannung nicht nur von der Oberflächenbeschaffenheit verursacht ist. H. D.

LEITFÄHIGKEIT UND KONSTITUTION.

Beiträge zur Kenntnis der Tellursäure. A. Gutbier. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **34**, 2114 und Zeitschr. f. anorg. Chem. **29**, 22—35 (1901). Nach einer Besprechung der Darstellungsweisen der Tellursäure teilt Verf. Leitfähigkeitsmessungen bei 25° an Tellursäure und neutralem Kaliumtellur μ mit. Die Tellursäure leitet etwa ebenso schwach, wie die Cyanwasserstoffsäure, ist also zu den schwächsten Säuren zu rechnen, die wir kennen, weshalb auch Gefrierpunktserniedrigungen keine messbare Dissociation ergeben. Leider giebt Verf. nicht an, welche Einheiten er den Leitfähigkeitsmessungen zu Grunde gelegt hat, giebt die „molekulare Leitfähigkeit der Tellursäure μ" bei $v = 4$, 8, 16, 32 zu 0,1748, 0,2193, 0,3205 und 0,4023, die „äquivalente Leitfähigkeit des Kaliumtellurats λ" für $v = 32$, 128, 512, 1024 zu 124,85, 147,40, 157,90 und 163,80 an, giebt auch an, dass er sein Widerstandsgefäss mit Chlorkalium

geaicht habe, ohne aber mitzuteilen, welchen Wert er für die Leitfähigkeit desselben eingesetzt habe. Jedenfalls scheint uns aus den zum Vergleich herangezogenen Zahlen anderer Lösungen hervorzugehen, dass er die Kohlrauschschen Einheiten nicht zu Grunde gelegt hat. Daraus, dass die Tellursäure $H_6 Te O_6$ beim Erwärmen zwei Moleküle Wasser nicht abgiebt, ohne gleichzeitig Sauerstoff zu verlieren, schliesst Verf., dass sie nicht die Konstitution $H_2 Te O_4 + 2 H_2 O$, sondern $Te(OH)_6$ habe.

H. D.

Ein neuer Apparat für die Bestimmung der relativen Ionengeschwindigkeiten, mit einigen Resultaten für Silberionen. W. T. Mather. Am. Chem. Journ. **26**, 473—491 (1901). Verf. machte Ueberführungsmessungen mit einem Apparat, mit dem er die Fehler, die durch Mischung bei der Trennung der beiden Elektrodenflüssigkeiten entstehen, vermeiden will. Die Versuche sind aber schon 1897 gemacht, heute hat sein Apparat vor anderen, die seitdem beschrieben sind, keine Vorteile, so dass dessen Beschreibung unterbleiben kann. Nur mag auf seine neue Form von Thermostaten hingewiesen sein. Das auf konstanter Temperatur zu haltende Wasser befindet sich in einem Kupferkessel mit zwei Wandungen. Zwischen beiden ist die Flüssigkeit, deren Ausdehnung die Heizflamme reguliert.

Da die Versuche des Verf. unter sich gute Uebereinstimmung zeigen und somit einen bemerkenswerten Grad von Genauigkeit haben dürften, seien die Zahlen hier wiedergegeben. In folgender Tabelle bedeutet *t* die Temperatur, *m* Aequivalent pro Liter und n die Ueberführungszahl des Anions. Zum Vergleich mit Mathers Resultaten (M.) sind diejenigen von Nernst und Löb (N. L.) eingefügt.

t	*m*	n	
Silbernitrat in Wasser:			
0°	0,1	0,5411	M.
20°	0,104	0,528	N. L.
23,7°	0,1	0,5223	M.
29°	0,1	0,5317	M.
47,7°	0,1	0,528	M.
0°	0,025	0,5377	M.
0°	0,025	0,538	N. L.
26°	0,025	0,522	N. L.
45°	0,025	0,5246	M.
Silberacetat in Wasser:			
0°	0,025	0,373.	
28,3°	0,025	0,382.	
46,5°	—	0,389.	
Silbernitrat in absolutem Alkohol:			
20°	0,108	0,594.	
Silbernitrat in 49,7 Alkohol:			
23,7°	0,1	0,5323.	

Verf. berechnet aus seinen Zahlen die absoluten Geschwindigkeiten der Ionen und vergleicht die Werte mit den aus den Zahlen von Nernst und Löb gewonnenen, sowie den von Wetham (W) direkt beobachteten.

Silbernitrat in Wasser:

t	*m*	Geschwindigkeit in cm/sec. $Ag^{\cdot}$	NO_3'	Beobachter
0°	0,1	0,000324	0,000382	M.
18°	0,1	0,000455	0,000522	M.
18°	0,1	0,000488	—	W.
25°	0,1	0,000525	0,000597	M.
25°	0,1	0,000527	0,000595	N. L.
29,1°	0,1	0,000548	0,000621	M.
45°	0,1	0,000753	0,000842	M.
0°	0,025	0,000372	0,000434	M.
0°	0,025	0,000373	0,000434	N. L.
18°	0,025	0,000505	0,000574	M.
25°	0,025	0,000584	0,000659	M.
25°	0,025	0,000592	0,000651	N. L.
45°	0,025	0,000848	0,000934	—

H. D.

PATENTNACHRICHTEN.

Auszüge aus den in dieser Zeitschrift noch nicht besprochenen amerikanischen Patentschriften des Jahres 1901.

1. Januar bis 30. Juni 1901:

Chaplin und Hallovan, Elektrolytischer Apparat. Nr. 665064. Am Boden eines Troges die Kathode, in geringer Entfernung darüber ein hochporöses Diaphragma, besser gesagt ein Filter, welches der Flüssigkeitsströmung keinen Widerstand leistet. Darüber eine dicke Flüssigkeitsschicht, zu oberst, in Glocken verteilt, die Anoden. Der Boden der Glocken ist durch ein feinporöses, nur die osmotische (nicht auch, wie das ersterwähnte, die hydrodynamische) Strömung zulassendes Diaphragma abgeschlossen. Den mit Gasableitungsrohren versehenen Anodenkammern wird frisches festes Chloralkali zugeführt, während die Kathodenflüssigkeit aus dem zwischen Filterplatte und Kathode befindlichen Raume kontinuierlich abfliesst. Das Niveau der Flüssigkeit im Troge wird durch von oben nachströmendes Wasser stets auf gleicher Höhe gehalten.

Kessler, Verfahren zum Extrahieren von Gold und Silber aus Erzen. Nr. 665105. Die Erze werden mit einer Lösung von Ferrocyankalium (2,5 Teile), Cyankalium (2,5 Teile), Kaliumpermanganat (0,1 Teil) in (1000 Teilen) Wasser behandelt. Dabei geht Gold und Silber in Lösung. Die Doppelcyanide werden durch ein lösliches Bleisalz zersetzt. Der aus Blei-, Gold- und Silbercyanid bestehende Niederschlag wird durch Natriumamalgam in Blei-, Gold- und Silberamalgam verwandelt und dabei Cyannatrium regeneriert.

Eneas, Akkumulator. Nr. 665195. Auf einen leitenden, cylindrischen Kern werden Ringe aus porösem,

nichtleitendem Material aufgezogen, zwischen welchen Schichten aktiven Materials eingeklemmt werden, so dass also diese mit den porösen Diaphragmen abwechseln. Letztere sollen den Zutritt des frischen Elektrolyten zum aktiven Material erleichtern.

Purdy, Verfahren zur Herstellung von Gas. Nr. 666266. Hocherhitztes Gas oder Mischungen von Gas, Dampf und Luft durchstreichen ein elektrisches Feld. Dieses besteht aus Koksklein, welches zwischen perforierten Kohle-Elektroden durch den elektrischen Strom erhitzt wird.

Lamarre, Elektrische Batterie. Nr. 665609. Konstruktive Neuerung an Primärbatterieen.

Precht, Verfahren zur Darstellung von Kalihydrat. Nr. 665617. Identisch mit dem in dieser Zeitschrift 7, 1038 beschriebenen Verfahren.

Amwake, Primärbatterie. Nr. 665625. Kohle-Zink-Primärelement besonderer Konstruktion.

Hall, Elektrische Batterie. Nr. 665679. Konstruktive Neuerung.

Armeny, Apparat zum Schmelzen von Iridium. Nr. 665717. Kleine Mengen Iridium werden in kleinen Vertiefungen einer Kohleplatte verteilt. Die Kohleplatte bildet den einen Pol einer Stromquelle. Zwischen ihr und einem über sie hinweggeführten Kohlenstabe wird ein Lichtbogen erzeugt, in welchem das Metall schmilzt.

Kirpatrick-Picard, Behandlung sulfidischer Erze. Nr. 665744. Silber-, zink- und bleihaltige Erze werden geröstet, mit zum Verkoken geeigneter Kohle gemischt, brikettiert und so erhitzt, dass die Briketts erst langsam verkoken, worauf das Zink abdestilliert wird, während silberhaltiges Blei im Kok fein verteilt zurückbleibt.

Hess, Primärbatterie. Nr. 665782. Verfahren und Apparat zum Regenerieren von erschöpfter Erregerflüssigkeit für Primärbatterieen mit beachtenswerten konstruktiven Neuerungen.

Creveling, Darstellung von Akkumulatorenplatten. Nr. 665827. Zur Darstellung poröser Platten wird geschmolzenes Blei in feiner Verteilung durch eine Oxydationsflamme gespritzt und dann auf irgend einem plattenförmigen Sammler aufgefangen.

Kugel, Elektrolytische Darstellung von Nickel oder seinen Legierungen. Nr. 665915. Identisch mit dem im Jahrbuch der Elektrochemie 7, 393 beschriebenen Verfahren.

Chalandre, Colas und Gérard, Chloralkali-Elektrolyse. Nr. 665953. Vergl. diese Zeitschr. 7, 843.

Clouse, Verfahren der Elektrotypie. Nr. 665954 und 665955. Kompliziertes Verfahren, speziell für die Darstellung von Galvanos.

Pollak, Verfahren zur Herstellung von Akkumulatorenplatten. Nr. 665153. Durch Guss hergestellte poröse Platten.

Hathorne und Hobson, Apparat zur elektrolytischen Zersetzung von Lösungen der Chloralkalien. Nr. 666221. Anode, Diaphragma und Kathode bilden konzentrische, unten halbkugelförmig abgeschlossene Cylinder und hängen gemeinsam in einem grösseren Gefässe. Im Inneren der Anode ist ein Behälter für festes frisches Salz angebracht, welches im Laufe der Elektrolyse gelöst wird.

Beringer, Verfahren zur Darstellung von Zinksulfid, Nr. 666300, sowie zur gleichzeitigen Darstellung von Zinksulfocyanid, darin bestehend, dass eine ammoniakalische Zinkoxydlösung bei einer 300° F. nicht überschreitenden Temperatur mit Schwefelkohlenstoff unter Druck behandelt wird.

Collins, Verfahren zur Darstellung einer Farbe. Nr. 666302. Ein Farblack wird zu einer Wasserglaslösung gesetzt und das Gemisch durch den elektrischen Strom der elektrolytischen Dissociation unterworfen, worauf der Farblack gemeinsam mit Kieselsäure ausgefällt wird.

Langhans, Verfahren der Metallisierung mit Edelmetallen. Nr. 666321. Man bereitet eine Lösung eines Edelmetallsulfids gemeinsam mit einem alifatischen Sulfid, z. B. einem Alkylsulfid, in einem flüchtigen Lösungsmittel und brennt sie auf das keramische Material ein. Als Lösungsmittel kann Bromoform dienen.

Kynaston, Apparat zur Produktion von Alkali, Elektrizität und Wasserstoff. Nr. 666387. Vergl. diese Zeitschr. 7, 1036.

Lavollay und Bourgoin, Verfahren zur Reinigung von Wasser. Nr. 666533. Gepulverte, unlösliche Manganate werden in Wasser verteilt und ein elektrischer Strom hindurchgeleitet.

Sellar, Verfahren zur Darstellung von Silikofluoriden. Nr. 666980. Flussspat wird mit Chlorcalcium geschmolzen, die fein gepulverte Masse mit Kieselsäure gemischt; mit starker Salzsäure im Autoklaven erhitzt und die Kieselfluor-Wasserstoffsäure durch Zusatz eines geeigneten Salzes als unlösliches Salz niedergeschlagen.

Paramore, Verfahren und Apparat zur Behandlung und Nutzbarmachung von Chlorgas. Nr. 667099 und 667100. Chlor wird vor seiner Verwendung in einem besonderen Apparate elektrischen Entladungen ausgesetzt.

Chapman, Elektrolysierapparat. Nr. 667498. Kohlenelektrode besonderer Form.

Halloway und Lake, Verfahren zur Darstellung von Wolframaten, Nr. 667705, darin bestehend, dass man fein gepulvertes Wolframerz zu geschmolzenem Alkalisilikat setzt, welches sich mit dem Eisen, Mangan und Kalk des Erzes verbindet. Dabei entsteht technisch reines Alkalimetawolframat.

Collins, Amalgamator. Nr. 668282. Ein Amalgamator, auf dessen Boden eine mit Quecksilber bedeckte Eisenplatte als Kathode bei Zersetzung von Kochsalzlösung verwandt wird, um dem Quecksilber aus den bekannten Gründen fortwährend Natrium zuführen zu können. Die Anode befindet sich seitlich in einem mit dem Gefässe kommunizierenden Rohr.

Hewitt, Akkumulatorplatte. Nr. 668517. Platte mit aus zickzackförmigen Rippen gebildetem Gitter.

Muhle, Akkumulatorplatte. Nr. 668295. Verbindungsstück besonderer Konstruktion zwischen Akkumulatorenplatten.

Stevens, Isolierstück für Batterieplatten. Nr. 668284. Isolierstab von V-förmigem Querschnitt.

Placet, Akkumulator. Nr. 668356. Träger aus faserigem, säurefestem Material, mit Bleidraht umflochten und imprägniert mit einem Gemisch von Bleioxyd, Glycerin und einem nach Erhärtung des Gemisches extrahierbaren Salze.

Reed, Batterie-Elektrode. Nr. 668215. Eine dünne Metallplatte, auf welcher eine Lage Kohlenkörner mit einem Cement besonderer Art festgekittet wird.

Rossi und Mac Naughton, Darstellung von Konzentraten mit einem hohen Gehalt an Titanoxyden, Nr. 668266, technisch frei von Kieselsäure, Schwefel und Phosphor. Man erhitzt die Erze zur Reduktion der Eisenoxyde und der Kieselsäure mit Kohle und zur Bildung basischer Titanate mit Erdalkalien. Die Temperatur darf nicht so weit gesteigert werden, dass die Titanoxyde reduziert werden.

Barriks, Elektrischer Amalgamator, Nr. 669038, besonderer Konstruktion, auf der Natriumamalgam-Bildung durch elektrolytische Zersetzung von Koch-

salzlösung beruhend, während welcher das Arbeitsamalgam als Kathode verwandt wird.

Rouse, Apparat zur elektrolytischen Extraktion von Silber und Gold aus ihren Erzen. Nr. 668842. Konstruktive Neuerungen an Apparaten zur Elektrolyse von Salzlösungen, in welchen gold- und silberhaltige Erze durch Rührvorrichtungen in Schwebe gehalten werden.

Ribbe, Akkumulator. Nr. 668690. Konstruktive Neuerung.

Borker, Akkumulator. Nr. 668622. Masseplatte mit Hülle aus porösem Material.

Collins, Akkumulator. Nr. 669064. Aus horizontalen Streifen zusammengesetzter Bleiträger.

Rufz de Lavison, Primärbatterie. Nr. 668838. Zinkblechelektrode mit Pergamentpapier-Ueberzug und hohle perforierte Kupferelektroden, welchen zur Entfernung und Absorption des an der Elektrode auftretenden Wasserstoffes heisse Luft zugeführt wird.

Van Denbergh, Verfahren zur Darstellung von Phosphorsäure. Nr. 669271. Natürlich vorkommende Phosphate werden mit Kieselsäure gemischt und elektrisch erhitzt, wobei Silikate gebildet werden und der Phosphor abdestilliert. Dieser wird zu Phosphorsäure verbrannt.

Frasch, Elektrolytische Alkaligewinnung, Nr. 669441 und Elektrolytische Metallgewinnung, Nr. 669439. Vergl. diese Zeitschr. **7**, 1022.

Porter, Isolierplatte für Akkumulatorenplatten, Nr. 669486, bestehend aus drei vertikalen Stäben, welche durch acht gegeneinander versetzte horizontale Stäbe miteinander verbunden sind.

Porter, Batterieplatte. Nr. 669487. Träger, gebildet aus vertikalen Vierkantleisten, welche beiderseits gitterartig mit horizontal angeordneten Flachstäben belegt sind. In die verbleibenden Zwischenräume wird das aktive Material eingebracht.

Heidel, Batterie-Elektrode. Nr. 669085. Sehr kompliziert zusammengesetzte Elektrode mit Isoliervorrichtung.

(Hobel), Böse, Akkumulatorplatte. Nr. 669240. Grossoberflächenplatte.

NEUE BÜCHER.

Die Akkumulatoren. Von Dr. E. Sieg (Handbuch der Elektrotechnik, 3. Band, 2. Abteilung). Leipzig, Verlag von Hirzel, 1901. VIII und 112 Seiten. Preis 5 Mk.

Der Verfasser gehört, soweit sein Buch darüber Aufschluss giebt, zu der grossen Zahl von technischen Chemikern, denen das Verständnis für physikalisch-chemische Anschauungen fast völlig abgeht. Wenn dieser Mangel bei einem an leitender Stelle und wohl ganz und gar in Anspruch genommenen Techniker auch immerhin erklärlich sein mag, so erscheint es doch bedauerlich, dass den Verfasser das Gefühl dieses Mangels nicht davor geschützt hat, ein Drittel seines Buches mit der Mitteilung von Versuchen und Theorieen anzufüllen, deren Haltlosigkeit sich bei moderner Betrachtungsweise ohne weiteres ergeben hätte. Verfasser stellt sich unter völliger Nichtbeachtung der Arbeiten von Streintz, Dolezalek u. a. auf den Boden der bekannten Darrieusschen Auffassung des Bleiakkumulators und überlässt es, den Worten des Vorwortes nach, den Herren Theoretikern, die Resultate seiner Messungen mit den Lehren der Elektrochemie in Einklang zu bringen. Es würde sich an dieser Stelle erübrigen, auf diese Versuche, denen ja zahlreiche andere bündige und mit der Theorie übereinstimmende entgegenstehen (vergl. diese Zeitschr. **6**, 309), einzugehen, wenn nicht erfahrungsgemäss gerade solche den Lehren der Elektrochemie widerstreitende, aber ohne physikalische Vorstellungen sich behelfende Auffassungen vielfach eine besondere Beachtung fänden. Deshalb sei hier der bereits 1899 auf der Versammlung in Göttingen vom Verfasser angeführte Hauptversuch kurz beleuchtet.

Der Fall der Entladungsreaktionen $PbO_2 \mid PbSO_4$, bezw. $Pb \mid PbSO_4$, wie sie die physikalische Chemie formuliert, würde — so kalkuliert der Verfasser — eine Gewichtszunahme der Elektroden von 1,2, bezw. 1,8 g pro Amp.-Stunde bedingen, während die von ihm vertretene Annahme der Oxydbildung — $2\,PbO_2 \mid Pb_2O_3$, bezw. $Pb_2 \mid Pb_2O$ (!) — 0,3 g Abnahme, bezw. 0,3 g Zunahme verlangt. Die + und — Platten einer Zelle werden nun wiederholt während der Entladung nach Abtropfenlassen der abfliessenden, aber mit der in den Poren befindlichen Säure gewogen und zeigen im Mittel 0,25 g Zunahme pro Amp.-Stunde bei den positiven, und 0,8 bis 0,9 g bei den negativen Platten, woraus Verfasser die Unmöglichkeit der Sulfattheorie herleitet. Es ist unbeachtet gelassen, dass ein grosser Teil der reagierenden Säure in den Poren steckt und dass diese mitgewogene Flüssigkeit — soweit nicht Diffusion ausgleichend wirkt, was in hohem, aber nicht vollkommenem Maasse statthat, — um ebensoviel leichter, als die Elektrode selbst schwerer gefunden werden muss; — dass ferner durch die mit der Reaktion verbundene Zunahme des spezifischen Volumens der festen Elektrodensubstanz aus der + Platte etwa 0,4 ccm, aus der — Platte 0,56 ccm Elektrolyt pro Amp.-Stunde herausgedrängt werden, um welche gleichfalls die Platten leichter gefunden werden; beachtet man endlich, dass durch Ueberführung von der positiven Platte Säure (etwa 0,3 g) fort- und der negativen Platte zuwandert, so erklärt sich leicht und in Uebereinstimmung mit den Lehren der Elektrochemie, wieso Verfasser die Gewichtszunahme bei der negativen Platte grösser als bei der positiven, beide Zunahmen aber weit geringer als berechnet fand. Der Umstand, dass die Vorgänge zum Teil im Innern der Platten ablaufen, dürfte wohl auch zur Erklärung der weiter angeführten Beobachtung genügen, dass die Aräometerangabe stets der berechneten Abnahme der Säuredichte nachhinkt.

Von den weiteren „theoretischen" Ansichten des Verfassers möchte Referent noch einiges herausgreifen: Seite 6: (gegen die Sulfattheorie) Bleisulfat ist ein Salz, welches weder durch Wasserstoff noch durch Sauerstoff (soll wohl „kathodische, bezw. anodische Potentiale" heissen) zersetzt wird. (Vergl. dagegen z. B. Nernst und Dolezalek, diese Zeitschr. **6**, 549). — Seite 7 wird

fälschlich behauptet, dass Entladung von Bleischwamm in Na_2SO_4-Lösung zu Pb_2O führt (es entsteht, wie zu erwarten, $PbSO_4$). — Seite 72 findet sich auch der Irrtum wieder, dass die Differenz der Spannungen des geschlossenen und rasch geöffneten Akkumulators dividiert durch die Stromstärke, „wenn auch nicht identisch mit dem inneren Widerstande, so doch von demselben wenig verschieden sei". Weiterhin wird der negativen Platte ein weit grösserer Uebergangswiderstand als der positiven zugeschrieben, während nach Dolezalek (diese Zeitschrift **7**, 440) der Widerstand der positiven nur wenig, der der negativen von grosser Kapazität überhaupt nicht in Betracht kommt. — Seite 92 wird eine Potentialdifferenz von 0,05 Volt für die Kombination Bleischwamm — Akkumulatorsäure — Weichblei angegeben (einige Zeilen weiter sogar in einer als sehr wichtig bezeichneten Darrieusschen Zusammenstellung 0,4 bis 0,5 Volt für dieselbe Kombination!). Die wirkliche Potentialdifferenz ist sehr viel geringer und übrigens wahrscheinlich auf Differenz der Oberflächenenergieen zurückzuführen. — Seite 93 wird aus dem Umstande, dass ein Gasgemenge Chamäleonlösung bleicht, der Schluss gezogen, dass „offenbar Ozon vorliegt!"

Kann so vor der Lektüre des theoretischen Teiles nur gewarnt werden, so bieten immerhin die technischen Mitteilungen einiges Interessante, wenn man auch hier durchaus nicht überall der Meinung des Verfassers beipflichten wird. Es ist auch wohl in Betracht zu ziehen, dass derselbe bei seiner Stellung das Beste, was er wusste, nicht sagen durfte. Der Inhalt dieses Teiles wird indessen jedenfalls dem Akkumulatorentechniker, für den er wesentlich bestimmt zu sein scheint, interessant sein. Mugdan.

Kalender für Elektrotechniker. Herausgegeben von F. Uppenborn. 19. Jahrgang 1902. I. Teil: 346 S. mit 183 Figuren und 4 Tafeln, II. Teil: 288 S. mit 130 Figuren. Verlag von Oldenbourg, München-Berlin.

Dieser Kalender gehört zu denjenigen immer wiederkehrenden Büchern, deren eingehende Besprechung sich erübrigt, weil er sehr verbreitet ist und kaum einem unserer Leser unbekannt sein dürfte. Man sucht in dem Kalender wohl kaum irgend etwas vergeblich, was für den Elektrotechniker auf der Reise und im Betrieb wissenswert ist. Für den Elektrotechniker ist der Kalender wohl fast unentbehrlich. Der Elektrochemiker, welcher oft gezwungen ist, seinem elektrotechnischen Kollegen etwas ins Handwerk zu pfuschen, wird natürlich auch reichlich Belehrung in dieser Beziehung finden, doch wird er mit dem elektrochemischen Abschnitt, welcher im zweiten Teil 37 Seiten umfasst, vorsichtig sein müssen. Die Aufzählung der dem Ref. aufgefallenen Mängel entspringt nur dem Wunsche desselben, etwas zur weiteren Vervollkommnung des vorzüglichen Kalenders beizutragen. Die Tabellen S. 211, 212 dürften noch einmal sorgfältig durchzurechnen sein, vor allem dürften die Atomgewichtszahlen den neueren Forschungen entsprechend zu ändern sein, z. B. Sauerstoff nicht 15,96, sondern 15,88 (wenn nun einmal $H = 1$ als Grundzahl gesetzt werden soll); das elektrochemische Aequivalent des Kupfers ist nicht 0,3280, sondern 0,3294. Tabelle S. 213 und 214: Die Wärmetönungen sind ja ganz wissenswert, aber sie dürfen nicht dazu verleiten, die Bildungsenergie von K_2SO_4 zu 4,24 oder von Silbernitrat zu 0,36 Volt, oder des Wassers zu 1,48 Volt zu berechnen. Uebrigens finden sich merkwürdigerweise zum Teil dieselben Druckfehler hier wie in der analogen Tabelle in Neuburgers Elektrochemiker-Kalender: das Zeichen für Kalium ist nicht *Ka*, sondern *K*. Calcium, nicht Kalcium. Die Tabelle könnte überhaupt gründlich modernisiert werden. S. 216: Hier ist der zweite Hauptsatz der Wärmetheorie zu berücksichtigen. Die Formeln dort sind alle falsch, demgemäss natürlich auch die Ausrechnung der Zersetzungsspannungen z. B. des Wassers zu 1,4783 Volt. S. 217: Die Nernstsche Formel lautet nicht $E = C\,(\text{log. nat.}\ \frac{P}{p} - 1)$. S. 218. Nach der Tabelle über den Widerstand von Flüssigkeiten und der Ueberschrift findet man, dass ein Kubikdecimeter K_2SO_4 2,12 Ω Widerstand hat, was doch wohl etwas zu hoch gegriffen ist; die Definition in der Ueberschrift ist unrichtig. Diesem theoretischen Abschnitt des Teiles Elektrochemie dürfte vollständige Umarbeitung sehr gesund sein. H. D.

Energie und Recht. Eine physikalisch-juristische Studie. Von Dr. E. Budde. 79 Seiten. Verlag von C. Heymann. Berlin 1902. Preis 1,60 Mk.

Durch das Gesetz von 1900 ist die elektrische Energie unter den Schutz der Gerichtsbarkeit gestellt worden, ihre Entwendung wird dem Diebstahl, ihre Vernichtung der Sachbeschädigung gleich gestellt. Der Jurist wird jetzt häufiger Gelegenheit haben, sich mit den physikalischen Begriffen der Energie, Arbeit und Kraft beschäftigen zu müssen, Begriffe, deren Bedeutung den meisten Juristen fremd sein dürfte. Der gerichtliche Schutz ist aber nur der elektrischen Energie gewährt worden, und es ist nicht mehr wie recht, auch anderen Energiearten denselben Schutz angedeihen zu lassen. Hiervon ausgehend, entwickelt der Verfasser zunächst die Begriffe, die hier in Betracht kommen, in einer auch Nichtphysikern verständlichen Form, bespricht sodann den Wert der Energie und schliesslich den heutigen Rechtsschutz. Die klare, durch viele Beispiele belebte Darstellungsweise wird der Broschüre eine baldige Verbreitung sichern. H. D.

BUNSEN-GESELLSCHAFT?

Den Gedanken, die Ziele der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft dahin zu erweitern, dass sie die gesamte physikalische Chemie und ihre Anwendung auf die Technik umfasst, möchte ich von meinem Standpunkte aus freudig begrüssen.

Gerade das Hüttenfach, und insbesondere auch das Metallhüttenfach, ist nach meiner Ueberzeugung ein äusserst fruchtbarer Boden für die Anwendung physikalisch-chemischer Erkenntnisse.

Das Hüttenfach ist von je her eine empirische Kunst

gewesen, und das Metallhüttenfach ist es bis heute mehr noch geblieben als die Eisenerzeugung. Wie sehr ihm nun ein Fortschritt zu wünschen ist, beweisen auf der einen Seite die hohen Kosten der jetzigen Metallgewinnung, auf der anderen Seite die bedeutenden Metallverluste, die dabei stattfinden.

•

Dass ein erheblicher Fortschritt möglich ist, ist einmal meine persönliche Ueberzeugung, sodann wird es durch angebahnte Fortschritte der neuesten Zeit unwiderleglich bewiesen.

Der Name kommt in zweiter Linie, aber ich darf wohl sagen, dass ich keinen Namen wüsste, den ich froher an der Spitze der neuen und erweiterten Gesellschaft sähe, als denjenigen Bunsens.

Clausthal, Bergakademie, 7. März 1902.

Otto Doeltz,
Professor der allgemeinen und Metallhüttenkunde.

FRAGEKASTEN.

(Die einlaufenden Fragen werden anonym wiedergegeben. Die Antworten, anonym oder gezeichnet, sollen in der Regel nicht vor dem folgenden Hefte erscheinen, um einer allgemeinen Beteiligung dabei Zeit und Gelegenheit zu geben.)

Frage Nr. 12. Welche Diaphragmen ausser der Le Blancschen und der Pukallschen Masse sind in der Technik gebräuchlich, und was ist über ihre Haltbarkeit gegen Säuren und Alkalien bekannt?

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Hauptversammlung in Würzburg 1902.

Unter Hinweis auf die früheren Mitteilungen über diesen Gegenstand sind noch folgende Vorträge bekannt zu geben:

25. J. H. van't Hoff-Charlottenburg: Ueber Gips.
26. R. Zsigmondy-Jena: Ueber colloïdale Lösungen.
27. F. Foerster-Dresden: Ueber Elektrolyse an platinierten Elektroden.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit, und zwar nach dem Auslande unter Kreuzband, nach dem Inlande ohne solches, wie bei Tageszeitungen. Die Nachlieferung fehlender Nummern ist deshalb im Inlande möglichst bald bei der Bestell-Postanstalt nachzusuchen, ebenso ist diese — wie auch die Geschäftsstelle — von Adressenänderungen zu benachrichtigen. Etwaige weitere Mitteilungen über fehlende Hefte, insbesondere vom Auslande, sind an die Geschäftsstelle zu richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 846. Siemens, Alexander, stud. chem., Göttingen, Schildweg 24.
„ 847. Appelberg, Axel, Zürich, elektrochem. Laborat. des eidgen. Polytechnikums.
Nr. 848. Jarkowski, Wladislaw, Zürich, elektrochem. Laborat. des eidgen. Polytechnikums.
„ 849. Wilsmore, N. T. M., Zürich V, Klossbachstrasse 128.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 3. April einschliesslich) zu erheben.

Nr. 790. Billitzer, Dr. Jean, Göttingen, Grüner Weg 6; durch V. Rothmund.
„ 791. Hutton, R. S., M. Sc., Demonstrator and Assistant-Lecturer für Elektrochemie, Manchester, Owens College; durch Georg Bredig.
„ 792. „Columbus", Elektricitäts-Gesellschaft mit beschränkter Haftung, Ludwigshafen a. Rh.; durch Max Buchner.
„ 793. Deutsche Steinzeugwarenfabrik für Kanalisation und chemische Industrie, A.-G., Friedrichsfeld in Baden; durch Max Buchner.
„ 794. Börner, Kurt, Dr. phil., Chemiker, Mannheim-Waldhof; durch Max Buchner.
„ 795. Schauffele, E., Chemiker, Mannheim-Waldhof; durch Max Buchner.
„ 796. Weinmayr, Ignaz, Landshut (Bayern), Zweibrücker Strasse; durch G. Bredig.
„ 797. Walton, James, Heidelberg, Untere Neckarstrasse 34, II; durch G. Bredig.
„ 798. Brown, John, Heidelberg, Schlossstr. 3, p.; durch G. Bredig.
„ 799. Wilke, Ernst, Heidelberg, Oberer fauler Pelz 3; durch G. Bredig.

Adressenänderungen.

Nr. 9. Professor Dr. Heim, jetzt: Hannover, Callinstrasse 14, I.
„ 608. Salomon, Dr., jetzt: Courbevoie (Seine) in Frankreich, Avenue Blanche 1.

Ausgetreten.

Nr. 290. Trier (per 1. Juli 1902).

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Herausgegeben von der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft,

unter Leitung von

Prof. Dr. R. ABEGG-Breslau.

Verlag von WILHELM KNAPP in Halle a. S.

Nr. 13. 27. März 1902. VIII. Jahrgang.

Die Zeitschrift für Elektrochemie erscheint wöchentlich einmal an jedem Donnerstag im monatlichen Umfang von etwa 6 Bogen. Das Abonnement kostet vierteljährlich Mk. 4,—. Für Mitglieder der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft kostenfrei. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post (Post-Zeitungs-Katalog Nr. 8485), sowie die Verlagsbuchhandlung von Wilhelm Knapp in Halle a. S., Mühlweg 19, entgegen; Inserate werden für die dreigespaltene Petitzeile mit 30 Pfg. berechnet. Bei Wiederholungen tritt Ermässigung ein.

Die Adresse der Redaktion für Manuskripte u. s. w. ist: Professor Dr. R. Abegg, Breslau, Kaiser Wilhelmstrasse 70. Alle **geschäftlichen Zusendungen** werden an Herrn Privatdozent Dr. H. Danneel, Aachen, Theresienstrasse 19, erbeten. Von Originalarbeiten werden, wenn andere Wünsche **auf den Manuskripten** oder **Korrekturbogen** nicht geäussert werden, den Herren Autoren 25 Sonderabdrücke zugestellt.

Inhalt des dreizehnten Heftes.

Namen- und Sach-Register.

(Fortsetzung umseitig.)

Bei der Redaktion eingegangene Abhandlung:

F. Bran: Untersuchungen über die Widerstandsfähigkeit von Platin- und Platiniridium-Anoden bei der Salzsäure-Elektrolyse (14. 3.). — P. Drude: Entgegnung gegen Dr. Urbasch (22. 3.).

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 13. 27. März 1902. VIII. Jahrgang.

BERICHTIGUNGEN ZU DEM REFERAT DES HERRN DR. DANNEEL: „VON DER ELEKTROCHEMISCHEN METALLINDUSTRIE DEUTSCHLANDS" IN HEFT X DIESER ZEITSCHRIFT.

Von Dr. *Ludwig Höpfner*, Lehrer an der Fachschule für Elektrotechnik der I. Handwerkerschule.

Die Ausführungen des genannten Artikels zwingen mich zu folgender Entgegnung:

1. Unrichtig ist die auf S. 138 ausgesprochene Vermutung, dass die Allgemeine elektrometallurgische Gesellschaft in Papenburg an der Ems nicht nach dem Höpfnerschen Kupferchlorürchlorid-Verfahren arbeite.

2. Das vom Herrn Referenten näher beschriebene Verfahren ist das ältere, wie es seiner Zeit in Weidenau ausgeführt wurde. Es trifft aber diese Ausführungsform für Papenburg nicht mehr zu, da bei der Inbetriebsetzung von Papenburg natürlicherweise die in Weidenau gewonnenen Erfahrungen benutzt wurden. Ausserdem sind aber auch durch die Leiter des Papenburger Betriebes in Bezug auf einzelne Teile des Betriebes wesentliche Neueinrichtungen getroffen worden, ganz besonders, um die rasche Laugerei grosser Erzmassen zu ermöglichen, wobei jedoch die Grundlagen des Verfahrens unverändert geblieben sind.

3. Die Frage, ob in Papenburg mehr Nickel oder Kupfer produziert wird, alteriert das Verfahren selbst nur in untergeordneter Weise. Natürlich ist es lukrativer, bei der Verarbeitung überseeischer Erze das Nickel zu bevorzugen, und der berechtigte Wunsch der Firma, die Nickelproduktion auf Kosten der Kupferproduktion zu vergrössern, richtet sich in keiner Weise gegen das Kupferverfahren mit ausschliesslicher Kupfergewinnung. Im Gegenteil bin ich überzeugt, dass der Herr Referent bei einer erneuten Anfrage in Papenburg über die dortige Wertschätzung des Kupferchlorürverfahrens zur Verarbeitung von Kupfererzen auf Kupfer nur Gutes erfahren wird.

4. Was nun die vom Herrn Referenten gegebene Beschreibung selbst betrifft, so ist diese, wie gesagt und wie auch die Papenburger Elektrometallurgische Gesellschaft dem Herrn Referenten in einem Schreiben bestätigt hat, eine solche älteren Datums, und dementsprechend entbehren auch die vom Herrn Referenten daran angeknüpften kritischen Bemerkungen der Beziehung auf einen objektiven Thatbestand, und kann ich sie aus diesem Grunde übergehen. Nur eine verdient bemerkt zu werden. Auf S. 139 schreibt der Herr Referent: „Auf diese Weise wird die Anodenarbeit beider Elektrolysen indirekt zum Auslaugen der Erze benutzt", „wahrscheinlich würde es einfacher sein, die Erze auf die Anoden zu werfen und so ohne Umwege anodisch auszulaugen"! Dieser Vorschlag erinnert an die ersten Anfänge der Elektrometallurgie vor 20 Jahren, auch wenn sie durch die citierte Autorität des Herrn Frasch gestützt wird.

5. Bei dem Kapitel „Nickel" kommt der Herr Referent noch einmal auf das Papenburger Werk zu sprechen und bezweifelt hier, trotz des entgegenstehenden Bescheides des Papenburger Werkes, die Produktion von Nickel und begründet diese Vermutung durch seine eigene Unkenntnis des Nickelverkaufs seitens der Papenburger Firma. „Ueber Verkauf von Nickel seitens der Firma ist mir nichts bekannt, so dass das Verfahren noch im Versuchsstadium zu stecken scheint." Demgegenüber kann ich erklären, dass nach der mir im vorigen Sommer von der Direktion Papenburg gewordenen Mitteilung die Nickelproduktion schon für ein Jahr voraus verkauft ist, so dass eine Verkaufsanzeige selbstverständlich nicht stattfindet. Somit ist die Vermutung des Herrn Referenten völlig aus der Luft gegriffen.

6. Unter „Zink" schreibt der Herr Referent: „Die elektrolytische Zinkindustrie steckt immer noch in den Kinderschuhen", er übergeht aber das Höpfnersche Verfahren mit Stillschweigen, obwohl die Produkte desselben seiner Zeit auf der Pariser Weltausstellung von Brunner, Mond & Co. in Winnington ausgestellt waren, welche ja der Herr Referent, wie er schrieb, besucht hat. Ich habe auch selbst dem Herrn Referenten, bevor er diesen Bericht der Redaktion

einreichte, angeboten, ihm nähere Angaben über das Verfahren meines verstorbenen Bruders zu liefern, aus einer Veranlassung, die an anderer Stelle [1]) zur Sprache gekommen ist; doch wurden diese Mitteilungen abgelehnt.

Wenn nun der Herr Referent auch in Konsequenz der seinem Bericht gegebenen Ueberschrift nur von der Metallindustrie Deutschlands sprechen will, so nimmt er doch Veranlassung, das Zinkverfahren überhaupt einer Kritik zu unterziehen, und in diesem Sinne musste der Wissenschaftlichkeit wegen auch die ausländische Ausführung eines deutschen Verfahrens berücksichtigt werden.

Was der Herr Referent über die elektrolytische Zinkabscheidung, besonders über den Zusammenhang der Zinkabscheidung mit dem Wasserstoffpotential sagt, ist nicht nur interessant, sondern auch für die praktische Zinkabscheidung wichtig, aber auch durch die theoretischen Forschungen der letzten Jahre bereits hinlänglich bekannt. Im Interesse der historischen Wahrheit muss aber gesagt sein, dass auch dieses Mal wie so häufig die Praxis der Theorie vorausgeeilt ist, indem sie Mittel und Wege fand, das Zink auch in centimeterdicken Schichten kompakt aus den Erzlaugen abzuscheiden, wenn auch die früher angegebenen Erklärungen der Praktiker nach den neueren theoretischen Forschungen nicht mehr stichhaltig sind. Es steht zu hoffen, dass die neue, so fruchtbare Richtung der physikalischen Chemie sich immer mehr auch in der Praxis ein Gebiet erobern wird; dazu ist aber ein gewisses gegenseitiges Vertrauen erforderlich, und darf die Reserve, welche der Praktiker sich in seinen Mitteilungen auferlegen muss, nicht durch unmotivierte, nur durch Vermutungen begründete öffentliche Angriffe beantwortet werden.

Berlin, den 10. März 1902.

(Eingegangen: 12. März.)

1) Diese Zeitschr. **8**, 162 (1902).

REPERTORIUM.

ANORGANISCHE VERBINDUNGEN.

Ueber Ozonbildung. A. Ladenburg. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **34**, 3849—3851 (1901). Verf. glaubt, dass die bisherigen Ausbeutebestimmungen bei der Ozondarstellung durch dunkle Entladungen wegen mangelhafter Bestimmungsmethoden des Ozons nicht einwandfrei seien. Er trieb mit einer Akkumulatorenbatterie von 30 Elementen und einem Siemensschen Unterbrecher von 42000 Unterbrechungen pro Minute einen Ruhmkorff von 20 cm Durchmesser, der eine Berthelotsche Röhre speiste. Er fand, dass bei 2 bis 2,5 Amp. Primärstrom die beste Ozonausbeute erhalten wurde. Variation der Temperatur zwischen 0 und 30^0 ergab die beste Ausbeute bei 0^0. H. D.

Ueber Lithiumantimonid und die Darstellung einiger Legierungen dieses Metalles. P. Lebeau. Compt. rend. **134**, 231—233 (1902). **Die Wirkung von Lithiumammoniak auf Antimon und die Eigenschaften des Lithiumantimonids.** P. Lebeau. ib. **134**, 282—288 (1902). Lithiummetall vereinigt sich mit Antimon, schwach erwärmt, unter starker Wärmeentwicklung. Es bleibt ein schwarzer Körper, der lebhaft Wasser zersetzt und dabei Antimon zurücklässt. Lithium, in flüssigem Ammoniak gelöst, verliert in Gegenwart von Antimon schnell die blaue Farbe, ebenfalls unter Bildung des Antimonids. Lässt man das Ammoniak sich verflüchtigen, so bleibt derselbe Körper zurück. Die Zusammensetzung ist $Sb\,Li_3$. Verf. beschreibt seine chemischen Eigenschaften. Auch durch Elektrolyse kann man $Sb\,Li_3$ erhalten. Verf. elektrolysierte mit Graphitanode und Eisenkathode, auf der etwas Antimon befestigt war, ein Gemisch von Lithium- und Kaliumchlorid. Wenn die Mischung so weit erhitzt war, dass das Antimon flüssig wurde, so wurde der Eisenstab fortgezogen, so dass man nun eine Kathode von flüssigem Antimon hatte. Man elektrolysierte nun so lange, bis Lithiumkugeln an der Oberfläche erschienen, liess erkalten und fand einen schön krystallisierten Regulus von $Sb\,Li_3$. Derselbe enthielt 15,32 % Li, während sich für $Sb\,Li_3$ berechnet 14,89 %. Die Verbindung ist stark reduzierend. — Auf ähnliche Weise wurden Legierungen von Lithium mit Zinn und Blei hergestellt. H. D.

Ueber einige Eigenschaften des flüssigen Kalks. H. Moissan. Comptes rendus **134**, 136—142 (1902). Verfasser macht Mitteilungen über die Schmelzbarkeit des Kalkes und die

Wirkung des geschmolzenen Kalkes auf verschiedene Elemente. Durch Erwärmen mit einer Bunsenflamme konnte er kein Schmelzen hervorrufen, doch fand eine schwache Destillation statt. In einem Ofen von Deville und Debray mit Sauerstoff und Wasserstoff erhitzt, ergab sich noch keine Spur Verflüssigung, während die Verdampfung stärker war. Zusatz von wenig Fremdsubstanz, z. B. Silikat, rief oberflächliche Verflüssigung hervor. Nur wenn die Mischung des Knallgases richtig ($2H_2 : 1O_2$) war, ergab sich eine schwache Verflüssigung auch des reinen Kalkes an der Oberfläche. Auch Acetylen und Sauerstoff giebt keine genügende Temperatur. Im elektrischen Ofen kann man dagegen leicht einen Sumpf von geschmolzenem Kalk erhalten. Dabei findet eine flotte Destillation statt, und man erhält Krystalle des kubischen Systems, die nicht auf polarisiertes Licht wirken. Krystalle dagegen, aus Kanadabalsam krystallisiert, wirken lebhaft auf polarisiertes Licht, so dass es scheint, dass das wasserfreie Calciumoxyd dimorph krystallisiert. Die Dichte des geschmolzenen Kalkes ist 3,4, während die des bei 1500^0 aus Marmor gewonnenen 3,3 beträgt; die Neutralisationswärme mit HCl ist dieselbe. — Kohle wird vom geschmolzenen Kalk sehr lebhaft zu Carbid gelöst

$$CaO + 3C = CaC_2 + CO;$$

ist aber Kalk im Ueberschuss vorhanden, so bildet sich Calciummetall, welches sich verflüchtigt

$$CaC_2 + 2CaO = 3Ca + 2CO.$$

Silicium löst sich ebenfalls leicht und giebt ein basisches Calciumsilikat. Bor giebt Calciumborat, bei kurzer Einwirkung des Lichtbogens ist dasselbe von schwarzen Krystallen der Zusammensetzung B_6Ca umgeben. Auch bildet sich ein basisches Calciumborat, welches aber nicht isoliert werden konnte. Titan löst sich leicht und giebt ein kastanienbraunes Titanat. Chrom giebt eine Verbindung $Cr_2O_3 4CaO$. Mangan, Eisen, Kobalt und Nickel lösen sich ebenfalls und geben lebhaft gefärbte Verbindungen. Platin verdampft, der Platindampf löst sich in der Schmelze und erteilt derselben Rauchfarbe. Zuweilen finden sich auf den Lamellen des geschmolzenen Kalkes Krystalle von Platin, bis zu mehreren Millimetern Länge. Beim Erstarren bilden sich kleine Krater, die Platindampf ausstossen, woraus hervorgeht, dass der Kalk vorübergehend eine teigige Beschaffenheit annimmt. Es ist interessant, dass man durch Verdampfen aus Kalk Krystalle schwer schmelzbarer Metalle gewinnen kann. Uebrigens nimmt das Platin bei diesen hohen Temperaturen Calcium auf. Verfasser fand in dem Platin, welches nicht verdampft, sondern als Kügelchen in der Schmelze zurückgeblieben war, 2,5 bis 3 % Calcium. H. D.

METALLE.

Ueber Darstellung von Tantal im elektrischen Ofen und seine Eigenschaften. H. Moissan. Compt. rend. **134**, 211—215 (1902). Verf. hatte schon früher durch Reduktion des Neobits mit Kohle ein Gemisch von Tantal und Niob erhalten. Jetzt reduzierte er Tantalsäure mit Kohle

$$Ta_2O_5 + 5C = 2Ta + 5CO$$

mit etwas Ueberschuss an Tantalsäure und erhielt einen spröden, glänzenden Metallregulus, der härter war als Glas, mit 0,5 % Kohlenstoff. Bei fünf Minuten langem Erwärmen der in Cylinder gepressten und im Perrot-Ofen vorgewärmten Mischung mit 60 Volt und 800 Amp. im elektrischen Ofen ergab sich eine gesinterte Metallschwammmasse, erst nach zehn Minuten langem Erwärmen ein Regulus, doch war mehr als die Hälfte Tantal verdampft. Verf. beschreibt die Eigenschaften, z. B. Angreifbarkeit durch Säuren, durch Halogene, Sauerstoff u. s. w.

H. D.

Ueberblick über die Fortschritte auf dem Gebiete des Cyanidprozesses im Jahre 1901. Wells. Eng. and Min. Journ. 73, 13 (1902). Der Verf. bespricht die Fortschritte, die im verflossenen Jahre in diesem so wichtigen Zweige des Goldbetriebes gemacht worden sind, wobei er hauptsächlich die Vereinigten Staaten im Auge hat. In diesem Lande hat sich in den letzten Jahren der Cyanidprozess ein weites Feld erobert. Auch im vergangenen Jahre sind wieder verschiedene neue Betriebe dazugekommen. Neben vielen kleineren ist die Homestake-Anlage mit einer Leistungskraft von 1200 amerikanischen Tonnen und die Smuggler Union-Anlage mit einer solchen von 600 amerikanischen Tonnen zu erwähnen.

Es scheint auch, dass die Verarbeitung der Schlämme mit Erfolg in Angriff genommen ist. Dieselben werden unter Bewegung mit der Cyanidlösung behandelt. Die Lauge wird durch Absitzenlassen von dem festen Material getrennt.

Hinsichtlich der Fällung des Goldes aus den erhaltenen Lösungen sind in den Vereinigten Staaten keine Fortschritte zu verzeichnen. Es wird noch immer die Fällung durch Zinkschnitzel bevorzugt, wenn auch auf verschiedenen Werken Zinnstaub mit Erfolg zur Fällung benutzt wird. Die Fällung durch letzteres Agens war früher durch das Patent von Waldstein geschützt, welches aber jetzt für nichtig erklärt

ist. Infolgedessen würde nach Ansicht des Verf. die Anwendung von Zinkstaub in Zukunft mehr Verbreitung finden.

Die verschiedenen Werke, welche in den Vereinigten Staaten Gold durch den Cyanidprozess gewinnen, werden ausführlich besprochen. Es ist zu verwundern, dass der Prozess von Siemens & Halske, die Fällung durch den elektrischen Strom, bis jetzt daselbst noch keine allgemeinere Anwendung gefunden hat, obgleich dieses Verfahren gerade für schwache Laugen — und solche werden ja bei der Verarbeitung der Schlämme erhalten — gegenüber andern Fällungsmethoden ganz bedeutende Vorteile aufweist. Auch die Bettysche Modifikation der Zinkätzung, wonach das zur Fällung benutzte Zink durch Eintauchen in Bleiacetatlösung schwach mit Blei überzogen wird, scheint nach den vorliegenden Mitteilungen ebenfalls noch nicht in den Vereinigten Staaten zur Einführung gelangt sein. v. K.

Natriumgewinnung. Nach Frank Inst. Jan. Electr. World 1902, **39**, 136. Darling berichtet über die Darstellung von metallischem Natrium aus Chilesalpeter unter gleichzeitiger Gewinnung von Salpetersäure. Dieser Prozess findet Anwendung bei Harryson Brothers & Co. in Philadelphia in einer Anlage von zwölf Bädern mit einem täglichen Durchsetzungsquantum von 700 bis 800 amerikanischen Pfunden. Die ersten Versuche, die dort angestellt wurden, zeigten schon die Notwendigkeit eines Diaphragmas. Als solches wurde zuerst eine granulierte Masse von geschmolzenem Magnesiumoxyd benutzt, welche durch zwei durchlochte Eisencylinder gehalten wurde. Diese Masse wurde hergestellt, indem man Magnesiumoxyd zu einer glasartigen Substanz im elektrischen Ofen verschmolz, das Produkt durch Mahlen zerkleinerte und zwischen die doppelten Wände eines cylindrischen Gefässes einpresste. Die Wandungen dieses Gefässes waren aus durchlochtem Stahl. Da die Kosten zur Herstellung geschmolzenen Magnesiumoxyds zu hoch waren, so suchte man ein billigeres Material. Als solches benutzte man ein Gemenge von gemahlenem, totgebranntem Magnesium und Portlandcement.

Die Konstruktion des elektrischen Ofens ist folgende: Ein Gusseisentopf wird in einen Ofen aus feuerfestem Material gestellt, welcher das zu zersetzende Material aufnehmen und gleichzeitig als Anode dienen soll. Eine sechs Zoll dicke Lage von unschmelzbarem, isolierendem Material kommt auf den Boden des Topfes, worauf in die Mitte das Diaphragma gestellt wird, welches, wie oben beschrieben, angefertigt ist. Zwischen dem letzteren und dem Mantel des Topfes ist ein Zwischenraum von drei Zoll, welcher mit Chilesalpeter ausgefüllt wird. Die Kathode besteht aus einem Gusseisenrohr, welches in das Diaphragma beinahe bis zum Boden hineingehängt ist. Durch Erhitzen von aussen wird der Elektrolyt zum Schmelzen gebracht. Wenn der Strom durchgeht, steigt das Natrium im Diaphragmacylinder in die Höhe und kann mit einem Löffel aufgefangen werden, während Stickstoffdioxyd und Sauerstoff an der Anode frei werden. Dieses Gasgemisch wird durch Röhren zu einer Zahl von Vorlagen geführt, welche Wasser enthalten und wo sich die Gase mit dem letzteren zu Salpetersäure vereinigen sollen. Jedes Bad braucht 400 Amp. bei 15 Volt. Die äussere Erhitzung wird nur im Anfang angewendet. Die Diaphragmen haben eine Dauer von 425 bis 450 Stunden. v. K.

LITTERATURÜBERSICHT.

(B. f.) = Besprechung folgt.

Wissenschaftliche Elektrochemie.

Comptes rendus **134**, 412—414 (1902). G. Meslin. Sur une forme de thermomètre électrique. Um Temperaturen zu messen an Orten, die der direkten Ablesung eines Thermometers nicht zugänglich sind, benutzt man gewöhlich das Platinwiderstands-, oder das Platiniridiumthermoelement-Thermometer. Beide registrieren aber auch die kleinsten schnellen Temperaturschwankungen, was in Fällen, wo man die mittlere Temperatur zu wissen wünscht, oft lästig ist. Verf. benutzt ein Clarkelement, dessen Temperaturkoëffizient gross genug und ausserdem genau bekannt ist, misst dessen E. M. K. und berechnet nach dieser die Temperatur. Die Methode soll sehr exakte Temperaturmessungen ermöglichen. H. D.

Comptes rendus **134**, 417—420 (1902). C. Nordmann. Sur la transparence des liquides conducteurs pour les oscillations hertziennes. (B. f.)

Comptes rendus **134**, 420—423 (1902). P. Curie. Conductibilité des dielectriques liquides sous l'influence des rayons du Radium et des rayons de Röntgen. (B. f.)

Revue génerale des Sciences pures et appl. **13**, 200 bis 205 (1902). W. Nernst. Les méthodes et les théories électriques en chimie. Uebersetzung des unseren Lesern bekannten Vortrages in der Versammlung der Naturforscher und Aerzte. Vergl. diese Zeitschrift **7**, 1004.

Revue génerale de Chimie pure et appl. **5**, 81 bis 83 (1902). F. M. Perkin. Les Percarbonates. Eine kurze Wiedergabe der in dieser Zeitschrift **3**, 137 und 445 erschienenen Arbeiten von Constam und Hansen, neben einigen nicht wesenlichen Zusätzen des Verf.

Sitzung der Akad. d. Wissensch. in Wien. 13. Februar 1902. R. Wegschneider. Einfluss der Konstitution auf die Affinitätskonstanten organischer Säuren. Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren: Leitfähigkeit einiger Säuren und Estersäuren; Konstitution einiger Estersäuren. (B. f.)

Rec. des traveaux chim. de Pays-Bas **20**, 435—456. L. E. O. de Visser. Theorie der langandauernden Phosphorescenz, besonders der Sulfide der Erdalkalimetalle.

Berichte der deutschen chem. Ges. **35**, 341. F. Fichter und B. Mühlhauser. Messungen an der α-Aethylidenglutarsäure. Es wurden die Leitfähigkeiten gemessen und zwischen v_{32} und v_{1034} ein Unterschied von 16,4 Ω^{-1} bei 25° gefunden. Die Säure ist also zweibasisch. Die Dissociationskonstante ist bei 25° für α-Aethylidenglutarsäure = 0,0032, für α-Aethyliden-β-Methylglutarsäure = 0,00281.
H. D.

Journ. Frankl. Instit. **153**, 65—74 (1902). J. D. Darling. Darstellung und Verwendung von metallischem Natrium (s. S. 180).

Electrical Review. **40**, 270. Lehfeldt. A Voltameter for small Currents. Referat aus Philosophic. Magazin. (B. f.)

Electrician **48**, 790. Hol-Wire recording Voltmeter nach J. Levi & Co. Levi benutzt ein gewöhnliches Hitzdrahtgalvanometer, dessen Zeiger auf einer sich abwickelnden Papierrolle schreibt, ähnlich wie bei den Temperatur- und Atmosphärendruck-Registrierapparaten.

Chem. News **85**, 109—112. W. Crookes. Radio-activity and the Electron-theorie. (B. f.)

Berichte der Deutschen chem. Ges. **35**, 950—954. E. Müller. Quantitative Bestimmung des Jodes durch Elektrolyse. (B. f.)

Berichte der Deutschen chem. Ges. **35**, 1001—1009. A. Hantzsch und E. Voegelen. Charakteristik von Pseudosäuren durch Leitfähigkeit in wässerigem Alkohol. (B. f.)

Sitzungsber. d. Ges. zur Beförderung d. Naturw. Marburg vom 2. Februar 1902. K. Schaum. Ueber die Formeln für Oxydationselektroden und Oxydationsketten. (B. f.)

Electric. World and Engineer **39**, 373—374. A. L. Faley und R. E. Nyswander. A modified Wehnelt-Interrupter.

Amer. chem. Journ. **27**, 81—95 (1902). H. Fay und C. B. Gillson. The alloys of Lead and Tellurium. Es wurden die bekannten Methoden angewendet, um etwa existierende Verbindungen und eutektische Mischungen aufzufinden. Es stieg z. B. der bei 322° liegende Schmelzpunkt des Bleies sehr rapide durch Zusatz von kleinen Mengen von Tellur, dann langsamer, erreichte bei 917° und der Zusammensetzung 61,97 % *Pb* und 38,03 % *Te*, entsprechend der Formel *TePb* einem Maximum, fiel dann bis zu der Temperatur 400° bei 21,5 % *Pb*, um dann langsam zu dem Schmelzpunkt des reinen Tellurs, 446° zu steigen. Photographieen zeigen die Struktur dieser Legierungen.
H. D.

Amer. chem. Journ. **27**, 95—105 (1902). H. Fay und H. E. Ashley. The alloys of Antimony and Tellurium. Die Kurve, deren Abscisse den Prozentgehalt an Tellur, deren Ordinate die Gefriertemperatur ist, sinkt von dem Schmelzpunkt des reinen Antimons, 624°, auf ein abgerundetes Minimum (547° bei 25 % *Te* und 75 % *Sb*), steigt auf ein abgerundetes Maximum (629°, 38,63 % *Sb* und 61.37 % *Fe*, entsprechend der Formel Sb_2Fe_3), fällt auf ein scharfes Minimum bei 421° mit 10 % *Sb* und 90 % *Fe*, um dann auf den Schmelzpunkt des reinen Tellur (446°) zu steigen.
H. D.

Amer. chem. Journ. **27**, 105—117 (1902). J. Locke. Electro-affinity as a basis for the systematization of inorganic compounds. (B. f.)

Mem. and proc. of the Manch. literary and philos. Society **46** (2), Sep. S. 1—5. R. S. Hutton. On the fusion of Quartz in the electric furnace. (B. f.)

Revista tecnica **1**, Sep. S. 1—24 (1901). A. Franchetti. Capacita di polarizzazione e dissipazione di energia di alcuni voltametri sottoposti a correnti alternati. (B. f.)

Proc. Chem. Soc. **18**, 26—28 (1902). W. R. Junes. Einfluss der Temperatur auf die Association in Benzollösung und die molekulare Siedepunktserhöhung für Benzol bei verschiedenen Temperaturen. (B. f.)

Proc. Chem. Soc. **18**, 29—30 (1902). B. D. Steele und R. B. Denison. Die Ueberführungszahl sehr verdünnter Lösungen. (B. f.)

Ann. d. Physik **7**, 321—332 (1902). G. C. Schmidt. Ueber die chemischen Wirkungen der Kathodenstrahlen. (B. f.)

Ann. d. Phys. **7**, 417—439. J. Stark, Ionisierung von Gasen durch Ionenstoss. (B. f.)

Comptes rendus **134**, 463—465. P. Boley. Sur un électromètre capillaire. (B. f.)

Technische Elektrochemie.

Berg- und Hüttenmännische Zeitung **61**, 105—108, 117—121 (1902). F. von Kügelgen. Ein Ueberblick über die Fortschritte in der Metallurgie des Goldes. Habilitationsvortrag. Verf. bespricht bei trefflicher Auswahl des Wesentlichen die Neuerungen auf genanntem Gebiet in folgender Einteilung: Amalgamation, Chlorationsprozess, Bromieren, Chlorobromieren, Cyanidprozess, Cyanobromieren,

elektrometallurgische Gewinnung, Gewinnung aus tellurigen Erzen, Verschmelzen der Erze und Goldscheidung. H. D.

Elektrochem. Zeitschr. **8**, 263—272 (1902). C. Rost. Herstellung von parabolischen Reflektoren für Scheinwerfer auf elektrolytischem Wege. Nach kurzer geschichtlicher Einleitung giebt Verf. ein Referat über die Darstellung parabolischer Spiegel nach dem Verfahren von Cowper Coles (vergl. diese Zeitschrift **7**, 551). Zum Schluss folgt Besprechung einiger Versuche über die Lichtreflexion durch Palladium. H. D.

Electrochem. Zeitschr. **8**, 275—283 (1902). M. Krüger. Die Elektrochemie im Jahre 1901 (Schluss).

Acetylen in Wissenschaft und Technik **5**, 61—62 (1902). J. H. Vogel. Der Carbidverbrauch in Deutschland. Aus der kurzen Abhandlung entnehmen wir eine Tabelle über Einfuhr und Ausfuhr (in Tonnen) von Carbid in Deutschland.

	Einfuhr	Ausfuhr	Produktion (geschätzt)	Verbrauch
1899	6374	636	5500	11238
1900	7703	224	5500	12979
1901	9526	274	4500	13752.

H. D.

Electrical World and Engin. **39**, 295 (1902). Jacobs. Manufacture of soluble Barium-compounds in the electric furnace. (B. f.)

PATENTNACHRICHTEN.

Auszüge aus den in dieser Zeitschrift noch nicht besprochenen amerikanischen Patentschriften des Jahres 1901.

Guitermann, Zinkgewinnung aus Erzen. Nr. 669410. Gekörntes Zinkerz wird in einem Apparate besonderer Konstruktion erhitzt, dabei umgerührt und von reduzierenden Gasen durchstrichen. Nach der Reduktion des Zinkoxydes wird das Metall durch Erhöhung der Temperatur abdestilliert.

Knauf, Elektrolytischer Apparat. Nr. 669752. Schüsselförmige Elektrolysiergefässe werden mit ihren, durch Isolierringe gegeneinander isolierten Rändern ineinander aufgehängt.

Höpfner, Elektrolytische Zinkextraktion. Nr. 669926. Anode: Kupfer oder Blei in einer geeigneten Salzlösung. Kathode: beliebig in einer ähnlichen Salzlösung, welche ausser Zink kein diesem gegenüber elektronegatives Metall enthält. Anoden- und Kathodenraum werden, jeder für sich, durch ein Diaphragma abgeschlossen. Der zwischen den beiden Diaphragmen verbleibende Raum wird mit einer Lösung gefüllt, welche einen niedrigeren Lösungsdruck besitzt, als die Lösung im Kathodenraume. In diese Lösung, welche dazu dient, die Diffusion der Anoden- und Kathodenflüssigkeiten ineinander zu erschweren, wird eine Hilfskathode eingehängt. Bei Stromdurchgang und erhöhter Temperatur wird Blei oder Kupfer gelöst und auf der Hauptkathode Zink niedergeschlagen. Etwa in den Mittelraum diffundierendes Kupfer oder Blei wird durch die Hilfskathode niedergeschlagen. Mit der im Kathodenraum restierenden Lösung wird das zinkhaltige Erz ausgelaugt, das Blei und Kupfer dabei niedergeschlagen und wiedergewonnen und die Lösung dann wieder als Kathodenlösung verwandt.

Hussey, Primärbatterie. Nr. 669834. Zink-Kohle-Primärelement besonderer Konstruktion.

Waterman, Verfahren zum Emallieren, Nr. 669567, von Steinen aus feuerbeständigem Material, welche zu dem Zwecke auf einem Transportwagen unter einen hoch erhitzten Heizkörper gefahren und durch die von ihm ausstrahlende Wärme oberflächlich emailliert werden.

Kendall, Verfahren zur Darstellung von Zinkoxyd und Nitriten. Nr. 670201. Eine Nitratlösung wird mit Zinkanoden und Kohlekathoden elektrolysiert.

Storey, Akkumulatorplatte. Nr. 670648. Träger von der Gestalt einer grossen, eng gewickelten, ebenen Spirale, welche von einem Rahmen umfasst und durch kreuzweise aufgelegten Leisten verstärkt ist.

Borch und Hoiid, Behandlung von Calciumcarbid. Nr. 670607. Es wird mit Calciumchlorid oder einem anderen hygroskopischen Material in einer luftdicht abgeschlossenen Mühle gemahlen, brikettiert und die Briketts mit einem die Luft abschliessenden Ueberzuge versehen.

Gardiner, Akkumulator. Nr. 670774. Konstruktive Neuerung für das Zusammenbauen der Platten.

Fontaine, Primärbatterie, Nr. 670583, mit Salpetersäure als Depolarisator, deren nitrose Dämpfe durch über der Flüssigkeit liegende Naphtalinkugeln unschädlich gemacht werden.

Hess, Verfahren zur Regenerierung der Erregerflüssigkeit von Primärbatterieen. Nr. 670877. Die während des Gebrauches durch Wasser verdünnte Erregerflüssigkeit wird durch Abdampfen konzentriert. Konstruktive Neuerungen.

Entz, Akkumulator. Nr. 670474 und 670475. Sehr kompliziert gebaute Masseplatte.

Zimmermann und Prenner, Apparat zur Darstellung von Calciumcarbid. Nr. 671008. Das Kohle-Kalkgemisch wird durch ein vertikales Rohr, in welchem sich eine archimedische Schraube dreht, vertikal nach oben geschoben und gelangt am oberen Ende des Rohres in die direkt über diesem befindliche Lichtbogenzone; das Material wird dieser also von unten her kontinuierlich zugeführt. Das geschmolzene Carbid rinnt von aussen über das Rohr in einen untergestellten Wagen.

Pfleger, Verfahren zur Darstellung von Dialkalicyanamid. Nr. 671709. Das Amid eines Alkalimetalles reagiert auf das Cyanid eines Alkalimetalles nach folgender Gleichung:

$$\text{Alk}\cdot NH_2 + \text{Alk}\cdot CN = (\text{Alk})\,2\,N_2C + H_2.$$

Vorteilhaft lässt man ein Alkalimetall und Ammoniak auf ein geschmolzenes Alkalicyanid einwirken.

Grossmann, Verfahren zur Darstellung von Cyaniden. Nr. 671479. Ammoniakgas wirkt auf ein Gemisch von kohlenstoffhaltigen Substanzen und Alkalisulfid bei 700 bis 800° C. unter Cyanidbildung ein. Auf das Reaktionsprodukt lässt man zur Erzeugung von Ferrocyaniden eine geeignete Eisenverbindung einwirken.

Holland, Elektrolytischer Wasserreinigungs- und Filtrierapparat. Nr. 671946. Wasser wird mit Aluminiumelektroden elektrolysiert und sodann filtriert.

Stevens, Elektrische Batterie. Nr. 672219. Konstruktive Neuerung für den Zusammenbau von Einzelzellen.

Patten, Elektrischer Ofen. Nr. 672067. Auf denjenigen Teilen einer horizontalen, drehbaren Scheibe, welche ihrer Peripherie benachbart sind, sind verschiedene „Herde" angebracht, welche während der Drehung der Scheibe durch mehrere, zwischen feststehenden Kohle-Elektroden erzeugte Lichtbögen von oben her bestrahlt werden.

Lawrence, Voltazelle. Nr. 672191. Primärelement besonderer Konstruktion.

de Chalmot (Wilson Aluminium Co.), Elektrischer Ofen. Nr. 672054. Zwischen dem Boden eines aus leitendem Material hergestellten Tiegels als einer Elektrode und einem unter ihm, also ausserhalb des Tiegels angebrachten Kohlenstabe als anderer Elektrode wird ein Lichtbogen erzeugt.

Marino, Akkumulator. Nr. 672563. Vergl. C. f. A. u. Ek. **2**, 220.

Ghiglieri und Schoffield, Amalgamator, Nr. 672524, mit einer kathodisch polarisierten Rührvorrichtung.

Schönmehl, Galvanische Batterie. Nr. 672715. Konstruktive Neuerungen an Primärelementen.

Schmidt, Verfahren zum Schweissen von Aluminium und seinen Legierungen, Nr. 672444, mit Hilfe des elektrischen Lichtbogens.

Cowper-Coles, Verfahren zur Extraktion von Zink aus Zinkerzen, Nr. 672637, z. B. denen von Broken Hill. Das geröstete Erz wird mit verdünnter Schwefelsäure ausgelaugt und das gelöste Kupfer und Zink nacheinander elektrolytisch gefällt. Aus dem Erzrückstand wird durch Natronlauge Natriumplumbat ausgelaugt und aus der Lösung das Blei elektrolytisch gefällt. Der jetzt verbleibende Erzrückstand wird mit Cyankalium extrahiert und die Lösung zur Gewinnung von Gold und Silber elektrolysiert.

Martin, Verfahren zur Darstellung von mit Silber belegten Aluminiumblechen. Nr. 673126. Vergl. diese Zeitschr. **8**, 106.

Hooper, Verfahren zur Reinigung von Aluminium. Nr. 673364. Das elektrolytische Bad ist zusammengesetzt aus Aluminiumfluorid und dem Fluorid eines elektropositiveren Metall als Aluminium. Es wird im Schmelzfluss erhalten und bei passend gewählter Kathode das Aluminium als Anode eingehangen. Es geht in Lösung und scheidet sich an der Kathode in gereinigtem Zustande ab.

Pollak, Elektrolytischer Stromrichtungswähler und Kondensator. Nr. 672913. Die bekannte Aluminiumzelle mit einem Elektrolyten aus der Lösung einer freien Säure der aromatischen Klasse.

Reuterdahl, Akkumulator. Nr. 673222 und 673287. Masseplatte mit Bleiseele und diese umschliessender, perforierter Hülle.

NEUE BÜCHER.

Elektrizität als Weltallskraft. Von Ober-Telegraphensekretär Janke. Verlag der Luckhardtschen Buchhandlung, Berlin und Leipzig. 1901. 35 Seiten. Preis 1 Mk.

Das kleine Schriftchen, das zwar für die Weiterentwicklung unseres Wissens keinen Einfluss beanspruchen kann, ist ein originelles Dokument dafür, dass einem denkenden Kopf, wie der Verf. zweifellos ist, die offenbar altertümlich-schulmässig eingelernten Begriffe von Leitern und Isolatoren der Elektrizität für das Verständnis der Elektrizitätsfortpflanzung nicht mehr genügen. Der Erfolg ist ein auf den ersten Blick höchst wunderliches und unklares Gebäude von Spekulationen auf Grund miss- oder unverstandener Begriffe, doch bemerkt man bei näherer Betrachtung, dass sich hier manche auffallend richtigen Ahnungen der elektromagnetischen Lichttheorie in dem Chaos dessen vorfinden, was gute Beobachtungsgabe einerseits, Spekulationslust und Mangel an jeder modern-physikalischen Bildung anderseits zusammengebraut haben. R. A.

Elektro-Ingenieurkalender 1902. Herausgegeben von A. H. Hirsch und F. Wilking. 2. Jahrgang. Verlag von O. Coblentz, Berlin. 209 Seiten. Preis 2,50 Mk.

Der Kalender ist hauptsächlich für den reisenden Elektrotechniker bestimmt. Die Tabellen sind daher so gewählt, dass der Reisende sich jederzeit einen Kostenüberschlag für eventuelle elektrische Anlagen machen kann, zumal auch die Firmen, deren Inserate im Anzeigenteil aufgenommen sind, ihre Anzeigen auf Veranlassung des Herausgebers mit kurzen Preislisten versehen haben, eine Einrichtung, deren Nützlichkeit für die Bestimmung des Kalenders als Reisetaschenbuch in die Augen springt. Da der Kalender nur etwa 1 cm stark ist, ist er bequemer zu tragen, aber es haben infolgedessen viele Tabellen fortbleiben müssen, die man in anderen Kalendern findet. Doch dürfte das Fehlen derselben bei dem genannten speziellen Zweck selten als Mangel empfunden werden. H. D.

Fortschritte der Elektrotechnik. Vierteljährliche Berichte über die neueren Erscheinungen auf dem Gesamtgebiete der angewandten Elektrizitätslehre mit Einschluss des elektrischen Nachrichten- und Signalwesens. Im Auftrage und mit Unterstützung des Elektrotechnischen Vereins, sowie mit Unterstützung zahlreicher hervorragender elektrotechnischer Firmen unter Mitwirkung von Bombe, Borns, Breisig, Eales, Kahle, Maser, Sprenger und Stade herausgegeben von Dr. Karl Strecker. XV. Jahrgang. Das Jahr 1901. Zweites Heft. 434 Seiten. Verlag von J. Springer. Berlin 1901. Preis 6 Mk.

Es braucht nur auf das Erscheinen dieses Heftes der wertvollen und allbekannten Fortschritte hingewiesen zu werden. H. D.

Die Gaserzeuger und die Gasfeuerungen. Von Ernst Schmatolla. 95 Seiten mit 66 Abbildungen. Verlag von Jaenecke. Hannover 1901. Preis 3 Mk.

Dies für Praktiker und Studierende bestimmte kleine Werk ist sehr geeignet, ein Bild von der Gasindustrie zu liefern. Es werden die verschiedenen Gasgeneratoren, die Darstellung des Gases in ihnen und die Benutzung der Gase: Mischgas, Wassergas und Leuchtgas zur Feuerung besprochen. Da es keine wissenschaftlichen

Grundlagen bei dem Leser voraussetzt, kann das Buch besonders zum Selbststudium für technische Subalternbeamten empfohlen werden. H. D.

Instruments et méthodes de mesures électriques industrielles. Par H. Armagnat. Zweite vermehrte und verbesserte Ausgabe. 8°, 614 Seiten mit 230 Figuren. Verlag von C. Naud, Paris. Preis kartonniert 15 Frcs.

Eine Inhaltsangabe wird unsere Leser am besten mit der Tendenz des Buches bekannt machen. Der erste Teil handelt über Messinstrumente und teilt sich in die Kapitel: Grundbegriffe über schwingende Systeme, Beobachtungshilfsmittel, Galvanometer, Galvanometer für Wechselströme, Elektrometer, Widerstände, Etalons der Stromstärke, Etalons der E. M. K., Kondensatoren, Aufstellung der Instrumente (S. 1 bis 300). Der zweite Teil, Industrielle Apparate, umfasst die Seiten 300 bis 408 und enthält die Kapitel: Apparate für Gleichstrom, Apparate für Wechselstrom und Zähler. Der dritte Teil, Messmethoden, S. 409 bis 599, hat die Kapitel: Allgemeines über Messmethoden, Widerstandsmessung, Messung elektromotorischer Kräfte, Strommessung, Kapazitätsmessung, Induktionskoëffizienten, Messungen magnetischer Felder und Studien über die Eigenschaften des Eisens, spezielle Messungen der Wechselströme. — Soviel Ref. nach einem flüchtigen Durchlesen beurteilen kann, ist keine wichtige Form eines Messinstrumentes unberücksichtigt geblieben, auch haben die neueren Arbeiten, z. B. diejenige der Reichsanstalt über Normalelemente Berücksichtigung gefunden. Das Buch ist auch im übrigen durchaus zu empfehlen. Der einzige Mangel ist das Fehlen jeglichen Litteraturausweises.

H. D.

FRAGEKASTEN.

(Die einlaufenden Fragen werden anonym wiedergegeben. Die Antworten, anonym oder gezeichnet, sollen in der Regel nicht vor dem folgenden Hefte erscheinen, um einer allgemeinen Beteiligung dabei Zeit und Gelegenheit zu geben.)

Frage Nr. 13. Nach S. 164 der Zeitschrift hat sich in Mailand eine Gesellschaft gebildet, die die Fabrikation von Soda und Chlorkalk in Italien einführen will. Kann uns einer unserer Leser Namen und genauere Adresse der Gesellschaft angeben?

Frage Nr. 14. In Nr. 65 des 7. Jahrganges dieser Zeitschrift wird in einer Abhandlung über Streuung der Stromlinien in Elektrolyten von Dr. W. Pfanhauser jun. die Grösse der Entladepotentialdifferenz von Metallion und Leitsalz-Kation als Kriterium für die Erscheinung herangezogen. In welcher Weise können die Werte dieser Entladepotentiale ermittelt, resp. berechnet werden?

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Hauptversammlung in Würzburg 1902.

Als weiterer Vortrag ist gemeldet:

24. C. Liebenow-Berlin: Ueber die Verwendung der Fuchsschen Messmethode in der Akkumulatorenpraxis.

Die vollständige Tagesordnung wird voraussichtlich in Heft 14 bekannt gegeben werden.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit, und zwar nach dem Auslande unter Kreuzband, nach dem Inlande ohne solches, wie bei Tageszeitungen. Die Nachlieferung fehlender Nummern ist deshalb im Inlande möglichst bald bei der Bestellpostanstalt nachzusuchen, ebenso ist diese — wie auch die Geschäftsstelle — von Adressenänderungen zu benachrichtigen. Etwaige weitere Mitteilungen über fehlende Hefte, insbesondere vom Auslande, sind an die Geschäftsstelle zu richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss §3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 10. April einschliesslich) zu erheben.

Nr. 800. Brauer, Dr. Eberhard, Zeuthen (Mark), Forstweg 1; durch Julius Wagner.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 850. Reuter, Dr. Franz, Baden bei Wien, Franzenstrasse 17.

Adressenänderung.

Nr. 523. Ahrens, ab 2. April: Breslau X, Mathiasplatz 8.

Gestorben.

Nr. 427. W. Lang.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Herausgegeben von der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft,

unter Leitung von

Prof. Dr. R. ABEGG-Breslau.

Verlag von WILHELM KNAPP in Halle a. S.

Nr. 14. | 3. April 1902. | VIII. Jahrgang.

Die Zeitschrift für Elektrochemie erscheint wöchentlich einmal an jedem Donnerstag im monatlichen Umfang von etwa 6 Bogen. Das Abonnement kostet vierteljährlich Mk. 4,—. Für Mitglieder der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft kostenfrei. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post (Post-Zeitungs-Katalog Nr. 8485), sowie die Verlagsbuchhandlung von Wilhelm Knapp in Halle a. S., Mühlweg 19, entgegen; Inserate werden für die dreigespaltene Petitzeile mit 30 Pfg. berechnet. Bei Wiederholungen tritt Ermässigung ein.

Die Adresse der Redaktion für Manuskripte u. s. w. ist: Professor Dr. R. Abegg, Breslau, Kaiser Wilhelmstrasse 70. Alle **geschäftlichen Zusendungen** werden an Herrn Privatdozent Dr. H. Danneel, Aachen, Theresienstrasse 19, erbeten. Von Originalarbeiten werden, wenn andere Wünsche **auf den Manuskripten** oder **Korrekturbogen** nicht geäussert werden, den Herren Autoren 25 Sonderabdrücke zugestellt.

Inhalt des vierzehnten Heftes.

Namen- und Sach-Register.

Bei der Redaktion eingegangene Abhandlungen:

Julius Tafel und Karl Schmitz: Ueber die Reduktionswirkung von Blei- und Quecksilberkathoden in schwefelsaurer Lösung (24. 3.). — Erich Müller und O. Friedberger: Die Darstellung überschwefelsaurer Salze durch Elektrolyse ohne Diaphragma (26. 3.). — Richard Lorenz: Ueber direkte Vereinigung von Chlor mit Kohlenstoff (26. 3.). — W. C. Heraeus: Elektrolytisch geheizte Laboratoriumsöfen für hohe Temperaturen (26. 3.). — M. Le Blanc und E. Bindschedler: Ueber die Bildung schwer löslicher Niederschläge bei der Elektrolyse mit löslichen Anoden (28. 3.).

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 14. 3. April 1902. VIII. Jahrgang.

SCHMELZPUNKTSBESTIMMUNG VON MANGAN.

Mitteilung aus dem Laboratorium von W. C. Heraeus.

Vor kurzem übersandte Herr Dr. Hans Goldschmidt in Essen eine Probe Mangan, nach Angabe 99prozentig, mit der Anfrage, ob in meinem Laboratorium eine Bestimmung des Schmelzpunktes dieses Metalles vorgenommen werden könne. Herr Dr. Goldschmidt bemerkte dabei, dass nach seiner Anschauung der Schmelzpunkt des Mangans wesentlich niedriger liege, als in der Litteratur allgemein angegeben sei. Verschiedene Vorarbeiten führten dann zu der hierunter näher beschriebenen Methode, die meines Erachtens wegen ihrer bequemen Ausführung und der Möglichkeit der genauen Beobachtung von allgemeinem Interesse sein dürfte.

Zur Bestimmung des Schmelzpunktes von Metallen empfiehlt Professor Holborn an der Physikalisch-technischen Reichsanstalt in Charlottenburg zwei verschiedene Methoden, welche beide in meinem Laboratorium schon häufig ausgeführt wurden und sehr gute Resultate liefern.

Die eine von diesen Methoden, nach welcher eine grössere Menge des Metalles in einem Tiegel im elektrisch geheizten Ofen zum Schmelzen gebracht und durch eine in dem Deckel des Ofens befindliche Oeffnung das zur Temperaturmessung dienende Thermoelement eingeführt wird, war im vorliegenden Fall ungeeignet, da sich der Schmelzpunkt des Mangans nur bei vollkommenstem Luftabschluss bestimmen lässt, der sich bei diesen Oefen nach Holborn kaum wird erreichen lassen.

Auch das andere von Holborn empfohlene Verfahren, nach welchem ein Stückchen des zu untersuchenden Metalles in Drahtform oder als schmaler Blechstreifen direkt an die Enden eines Le Chatelierschen Thermoelementes angeschmolzen wird, war schon aus dem Grunde nicht ausführbar, weil sich das Mangan nicht an die Drähte des Thermoelementes anschmelzen lässt.

Es wurde deshalb eine neue, kürzlich in meinem Laboratorium ausgearbeitete Methode der Schmelzpunktsbestimmung gewählt, welche sich im vorliegenden Fall als sehr geeignet und zweckmässig erwies. Sie besteht darin, dass der zu untersuchende Körper, hier ein etwa erbsengrosses Stückchen des Metalles, in einem elektrischen Röhrenofen erhitzt und das Niederschmelzen mit Hilfe eines Fernrohres beobachtet wird.

Mit meinen neuen elektrischen Röhrenöfen [1]), die sich von anderen Konstruktionen durch eine sonst nicht erreichte Regulierfähigkeit auszeichnen, ergiebt diese Methode bis auf etwa 5^0 genaue Werte, wie ich durch die wiederholte Bestimmung einiger bekannter Schmelzpunkte von Metallen nachgewiesen habe.

Das Heizrohr aus schwer schmelzbarer sogen. Marquardtscher Masse der Kgl. Porzellanmanufaktur in Berlin hatte im vorliegenden Fall einen Durchmesser von 16 mm, seine Länge betrug 30 cm, doch waren nur 15 cm mit der Folie umwickelt, so dass ein etwa 12 cm langes Stück an einer Seite frei blieb. Infolge dieser Anordnung wird dieses Ende des Porzellanrohres nur so wenig heiss, dass man einen Gummischlauch darüberziehen und so auf die einfachste und zuverlässigste Weise mit Hilfe eines anderen Gases die Luft vollkommen aus dem Rohr austreiben kann. Mit diesem Ofen lassen sich 1400^0 in 3 Minuten erreichen, die erreichbare Maximaltemperatur ist 1600^0. Wertvoll für die vorliegenden Versuche ist aber vor allem die schon erwähnte vorzügliche Regulierfähigkeit dieser Oefen. Durch geeignete Variierung des Vorschaltwiderstandes kann die Temperatur beliebig lange Zeit konstant gehalten oder jedes gewünschte Tempo der Temperatursteigerung erzielt werden. Die Temperatur wurde mit dem Le Chatelierschen Thermoelement gemessen,

1) Diese elektrischen Röhrenöfen sind nach einem von mir zum Patent angemeldeten Verfahren mit einer Heizspirale aus ausserordentlich dünner Platinfolie versehen, so dass für einen Ofen von gewöhnlicher Grösse nur einige wenige Gramm Platin erforderlich sind.

nachdem durch Versuche festgestellt war, dass innerhalb des Raumes, in welchem sich die Lötstelle des Thermoelementes und das zu untersuchende Metall befindet, die Temperaturunterschiede höchstens 5° betragen.

Die erste Aufgabe war, das geeignetste Gas, in dem die Schmelzung vorzunehmen war, festzustellen. Wegen der grossen Reaktionsfähigkeit des Mangans kamen überhaupt nur Wasserstoff und eventuell Stickstoff in Betracht.

Der verwandte Wasserstoff war in komprimiertem Zustande von der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron bezogen; er ist durch Elektrolyse hergestellt und ausserordentlich rein, er enthält als einzige in Betracht kommende Verunreinigung geringe Mengen von Sauerstoff. Durch die Versuche ergab sich, dass eine sehr sorgfältige Trocknung dieses Gases nicht genügte, sondern dass durch mehrere Waschflaschen mit Pyrogallollösung der Sauerstoff vollständig entfernt werden musste. Aber erst nachdem der Ofen mehrere Stunden in ununterbrochenem Betrieb war, wurde eine scharfe Beobachtung erhalten, vorher überzog sich das Metall immer mit einer Oxydschicht, wodurch die scharfe Erkennung des Schmelzpunktes unmöglich wurde.

Der Stickstoff wurde nach einer von Harcourt & Lupton stammenden, in Dammers Handbuch der anorganischen Chemie II a, Seite 2, beschriebenen Methode aus der Luft gewonnen. In einem elektrischen Röhrenofen wurden Kupferdrahtseile auf etwa 700° erhitzt und hierüber mit Ammoniak gesättigte Luft geleitet. Die Analyse ergab einen Stickstoff mit $^1/_2$ Volumprozent Sauerstoff, welch letzterer durch mehrere Flaschen mit stark alkalischer Lösung von pyrogallussaurem Kali entfernt wurde. Mehrere Waschflaschen mit Schwefelsäure sowie mit Kalilauge und Kaliumpermanganat und eine Chlorcalciumröhre bewirkten die Reinigung sowie Trocknung des Gases. Ueber die Ergebnisse der Versuche im N-Strome berichte ich weiter unten.

Auch mit Kohlensäure wurden einige Versuche gemacht, die aber jedenfalls wegen der über 1000° eintretenden Dissociation keine brauchbaren Resultate ergaben.

Eine weitere Versuchsreihe war der Ermittlung eines geeigneten Materials, auf dem das Metallkorn geschmolzen wurde, gewidmet; Silikate, wie z. B. Porzellan, erwiesen sich als gänzlich unbrauchbar, da in reduzierender Atmosphäre bei etwa 1200° Silicium reduziert wird, welches sich ähnlich, wie es auch für das Platin bekannt ist, mit dem Mangan sehr rasch verbindet unter blasiger Auftreibung des Metalles. Kalk und elektrisch geschmolzene Magnesia erwiesen sich ebenfalls als unbrauchbar, wahrscheinlich weil sie nicht genügend rein waren. Als geeignetstes Material wurde reine Thonerde gefunden, da sie einerseits im Handel genügend rein erhältlich ist und anderseits auch direkt mit dem Heizrohr in Berührung gebracht werden konnte, ohne dass sie wie Kalk und Magnesia mit der Masse desselben ein leichtschmelzendes Glas giebt[1]).

Unter Verwertung der oben erwähnten Erfahrungen wurde der Schmelzpunkt im trockenen Wasserstoffstrom sechsmal bestimmt und als Mittel 1245° gefunden. Die einzelnen Werte waren:

1240°	1265°
1245°	1240°
1240°	1250°.

Bei der vierten Bestimmung könnten geringe Feuchtigkeitsspuren die Genauigkeit beeinflusst haben.

Eine weitere Schwierigkeit bestand darin, dass das Thermoelement in der reduzierenden Atmosphäre stark angegriffen und brüchig wurde, wodurch mehrere Versuche missglückten. Auch war nach jedem Versuch eine Kontrolle der Thermokraft des Elementes notwendig, da durch diese Veränderung ein, wenn auch, wie von Holborn nachgewiesen, nicht sehr erheblicher Fehler in der Temperaturangabe entstehen könnte.

Die Versuche im Stickstoffstrom ergaben die Unmöglichkeit, statt mit Wasserstoff mit diesem Gas zu arbeiten, welches im übrigen wesentliche Vorzüge vor Wasserstoff haben würde. Da ich über die bei dieser Gelegenheit beobachtete Erscheinung in der mir verfügbaren Litteratur nichts verzeichnet finde, so möchte ich dieselbe erwähnen. Bei 1210 bis 1220° beginnt nämlich das Mangan, selbst bei vollkommener Abwesenheit von Sauerstoff, unter starkem Erglühen und stark rauchender Flamme zu brennen. Grössere

1) Es mag hier noch die Beobachtung erwähnt werden, dass das Mangan unter starkem Erglühen mit Platin zusammenschmilzt, während diese Erscheinung bei Nickel mit Mangan sich nicht bemerkbar macht.

Stücke schmelzen hierbei, brennen aber weiter, bis das Ganze in eine grauschwarze Masse übergegangen ist. Da für Chrom ein ähnliches Verhalten bekannt ist, das Mangan sich überdies auch mit Phosphor unter Feuererscheinung verbindet, vermute ich die Bildung einer Stickstoffverbindung.

(Eingegangen: 11. März.)

PATENTAUSZÜGE.

Auszüge aus den in dieser Zeitschrift noch nicht besprochenen amerikanischen Patentschriften des Jahres 1901.

Roberts, Elektrolytischer Apparat. Nr. 673452. In einer eisernen, cylinderförmigen, mit der Innenseite als Kathode dienenden Trommel ist, von ihr durch ein Diaphragma getrennt, eine stabförmige, von Kohlebrocken umgebene Anode angebracht. Alle Teile des Apparates sind hermetisch verschlossen, um unter Druck arbeiten zu können.

Roberts, Elektrodenverbindung. Nr. 673453. Eine leitende Platte wird in ein Gemenge aus granulierter Kohle und einem Bindemittel eingekittet.

Bell, Verfahren zur elektrolytischen Zersetzung von Chloralkalien. Nr. 673754. Aus einer Zersetzungszelle mit Quecksilberkathode wird das entstandene Amalgam durch den Druck der während der Elektrolyse entwickelten Gase in ein höher gelegenes „Oxydiergefäss" getrieben und läuft von dort nach Extraktion des Alkalimetalles den Elektrolysierzellen wieder selbstthätig zu.

Cowles, Verfahren zur Zersetzung von Natriumverbindungen. Nr. 673761. Natriumaluminat wird, mit Kohle gemischt, in einem elektrischen Ofen erhitzt. Das dabei reduzierte Natrium verflüchtigt sich und seine Dämpfe werden kondensiert. Das Aluminium der Thonerde wird dabei in Aluminiumcarbid verwandelt.

Chamberlain und Sutphen, Akkumulator. Nr. 673678. Konstruktive Neuerungen für den Zusammenbau von Einzelzellen.

Beebout, Akkumulator. Nr. 673792. Verschlossener Kasten mit hintereinander geschalteten Zellen, deren Zwischenwände durch die Platten selbst gebildet werden, derart, dass diese (in der ersten Zelle) auf der einen Seite mit positiver, (in der Nachbarzelle) auf der anderen Seite mit negativer Masse bedeckt sind. Die aktive Masse ist in Rinnen von V-förmigem Querschnitt untergebracht, welche in die Seele der Platten eingeschnitten sind.

Moldenhauer, Verfahren zur Darstellung von Alkalicyaniden. Nr. 673962. Alkalikarbonat wird mit einem Flussmittel und einem Teile Alkaliferrocyanid zusammengeschmolzen und zur geschmolzenen Masse der Rest des Alkaliferrocyanides hinzugefügt.

Pfleger, Verfahren zur Darstellung von Alkaliamid. Nr. 674295. Ammoniakgas wird in feiner Verteilung (pro Stunde 1 kg) in 6 kg geschmolzenes Alkalimetall eingeblasen, wobei die Reaktion derartig verläuft, dass die Reaktionstemperatur das Metall dauernd geschmolzen erhält.

Darling, Elektrische Batterie. Nr. 673900. Primärelement mit konstruktiven Neuerungen.

Bullier, Verfahren zur Reduktion von Metallsulfiden. Nr. 673974. Kupfer- und eisenhaltiges sulfidisches Erz wird mit Calciumcarbid zusammen geschmolzen und dabei entschwefelt. Die freien Metalle sondern sich in geschmolzenem Zustande voneinander durch ihr verschiedenes spezifisches Gewicht.

Acker, Verfahren zur Gewinnung von kaustischem Alkali und Chlor. Nr. 674691. Vergl. diese Zeitschr. 7, 777.

Lavollay und Bourgoin, Verfahren zur Reinigung von Spiritus. Nr. 674780. Vergl. diese Zeitschr. 7, 593.

Gardiner, Akkumulator. Nr. 674501. Eine von porösem Material ganz umschlossene Masseplatte.

Cowper-Coles, Behandlung zinkführender Erze, Nr. 674809, z. B. der von Broken Hill.

— Apparat zur Ausführung des w. o. beschriebenen Verfahrens. Patent Nr. 672637.

Mauran, Elektrode für elektrolytische Zwecke. Nr. 674927 und 674934, und

— Elektrolytische Zelle. Nr. 674930 bis 674934. Durch eine Excentervorrichtung in oscillatorischer Bewegung erhaltene Zelle zur Chloralkalizersetzung, mit Quecksilberkathode und Amalgam-Zersetzungsvorrichtung und zu letzterer gehöriger, aus Flacheisenstücken zusammengesetzter Kathode.

Blackmore, Verfahren zur Reduktion von Metallen und zur Darstellung von Legierungen. Nr. 675190. Metalloxyde werden in einer aus einem indifferenten Flussmittel gebildeten Schmelze gelöst und auf die Schmelze Metallcarbide zur Einwirkung gebracht, wobei die Metalle in freiem Zustande abgeschieden werden. Man kann z. B. Thonerde in einem Flussmittel lösen und durch Zugabe von Aluminiumcarbid zu Aluminium reduzieren. Mit gleichem Erfolge kann man zu einer geschmolzenen Mischung von einem Flussmittel und Aluminiumcarbid Thonerde hinzusetzen.

Betts, Aluminiumplattierung. Nr. 674584. Aluminium wird mit einem sauerstofffreien Metallsalz, z. B. trockenem Kupferchlorid, bestreut, welches in geschmolzenem Zustande Thonerde löst. Das Ganze wird erhitzt, das aufgebrachte Salz schmilzt und dabei scheidet das unter ihm befindliche Aluminium das betr. Metall aus ihm ab. Dieses bildet auf dem Aluminium eine festhaftende Lage, welche auf dem gewöhnlichen Wege verstärkt werden kann.

Sittig, Galvanische Batteriezelle. Nr. 675419. Konstruktive Neuerungen an Primärelementen.

Zimmermann und Prenner, Verfahren zur Herstellung von Calciumcarbid. Nr. 675646.

— — — Verbesserungen an dem w. o. beschriebenen Verfahren. Patent Nr. 671008.

JUBILÄUMS-STIFTUNG DER DEUTSCHEN INDUSTRIE.

Nachstehend geben wir einen Auszug aus den Satzungen der Jubiläums-Stiftung wieder. Das Kuratorium der Stiftung bittet uns, unsere Leser darauf aufmerksam zu machen, dass Anregungen und Anträge zur segensreichen Anwendung der Mittel dieser Stiftung dankbar entgegengenommen werden. Es mag aber

ganz besonders darauf hingewiesen sein, dass die Stiftung, deren ausserordentliche Bedeutung für die Industrie nicht weiter hervorgehoben zu werden braucht, nicht dazu da ist, in ihrem Wert zweifelhafte Erfindungen zu unterstützen. Man kann nur solchen mittellosen Erfindern raten, mit Gesuchen an das Kuratorium heranzutreten, die nach strengster wissenschaftlicher Selbstprüfung überzeugt sind, dass ihre Erfindung einen nennenswerten Fortschritt in der Technik bedeutet. Die Satzungen, soweit sie für weitere Kreise von Interesse sind, lauten:

§ 1. Die Stiftung hat zum Zweck die Förderung der technischen Wissenschaften. Es können Mittel gewährt werden zur Ausführung wichtiger technischer Forschungen und Untersuchungen, zu Forschungs- und Studienreisen hervorragender Gelehrter und Praktiker, zur Berichterstattung über solche Reisen, zur Herausgabe technisch-wissenschaftlicher Arbeiten, zur Stellung von Preisaufgaben, zu Lehrzwecken, zur Gründung und Förderung von technisch-wissenschaftlichen Anstalten und zu sonstigen Zwecken, welche die Förderung der technischen Wissenschaften im Auge haben.

§ 3. Das Stiftungskapital ist in sicheren Papieren angelegt. Zur Zeit besitzt die Stiftung rund 1500000 Mk. angelegtes Kapital und fast 200000 Mk. sonstiger Guthaben.

§ 4. Die Verwaltung der Stiftung erfolgt durch ein Kuratorium und einen Vorstand.

§ 5. Das Kuratorium besteht aus 24 ordentlichen Mitgliedern, zwölf Vertretern der Technischen Hochschulen und Bergakademieen, zwölf Vertretern der Industrie und der gleichen Zahl von stellvertretenden Mitgliedern. Jede Technische Hochschule und jede Bergakademie in Deutschland ernennt ein Mitglied ihres Lehrkörpers zum ordentlichen und ein zweites zum stellvertretenden Mitgliede des Kuratoriums. Die Dauer der Mitgliedschaft beträgt drei Jahre. Die Dauer der Mitgliedschaft der Vertreter der Industrie beträgt neun Jahre.

§ 7. Der Vorstand wird gebildet aus dem Vorsitzenden, dessen Stellvertreter, dem Schriftführer, dessen Stellvertreter; dem Schatzmeister, dessen Stellvertreter. Der Vorsitzende im Kuratorium ist der jeweilige Vertreter der Technischen Hochschule zu Berlin. Die übrigen Mitglieder des Vorstandes werden vom Kuratorium aus dessen Mitgliedern gewählt. Der Stellvertreter des Vorsitzenden muss zu den Vertretern der Industrie gehören.

§ 8. Das Kuratorium verwaltet das Stiftungsvermögen und hat über die stiftungsmässige Verwendundung der aufkommenden Einnahmen wie des Kapitals zu beschliessen.

§ 11. Die Mitgliedschaft im Kuratorium und im Vorstande ist ein Ehrenamt. Zu den Kosten der Stiftung gehört die Besoldung der Hilfskräfte, welche der Vorsitzende des Vorstandes zur Führung der Registraturgeschäfte und Fertigung der schriftlichen Arbeiten anzustellen befugt ist.

§ 12. Vorschläge und Anträge auf Geldbewilligungen zu machen, steht jedem Kuratoriumsmitgliede zu. Anträge dritter Personen sind an den Vorsitzenden zu richten, bezw. diesem zu überweisen. Der Vorsitzende kann anordnen, was zum Zwecke der Prüfung behufs endgültiger Beschlussfassung noch zu geschehen hat. Ueber sämtliche vorliegende Vorschläge und Anträge hat das Kuratorium zu befinden und zu beschliessen. Beschlüsse über die Verwendung der Zinsen erfolgen nach einfacher Stimmenmehrheit der anwesenden Kuratoriumsmitglieder. Beschlüsse über die Verwendung des Kapitals und von Teilen des Kapitals erfolgt durch eine Dreiviertelmehrheit der Stimmen sämtlicher Kuratoriumsmitglieder.

GESCHÄFTLICHE MITTEILUNGEN.

Gustav Christ & Co., Apparate-Bauanstalt, Berlin, Fürstenstrasse 17, sandte uns einen Prospekt über chemische Apparate, Koch-, Abdampf-, Destillier-, Trocken-, Extraktions-, Sterilisierapparate, ferner Motore, Luftpumpen, Pressen, Mühlen, Mörser, Siebe, Filter, Centrifugen, Schüttelapparate, Brenner, Arbeitstische u. s. w.

Die in Liquidation befindliche Elektrochemische Industrie-Gesellschaft m. b. H. in Köln soll sich auflösen.

SPRECHSAAL.

Fussnoten zu Herrn Dr. L. Hoepfners „Berichtigungen".

Der letzte Satz von Herrn Dr. Hoepfners Berichtigungen: „und darf die Reserve, welche der Praktiker sich in seinen Mitteilungen auferlegen muss, nicht durch unmotivierte, nur durch Vermutungen begründete Angriffe beantwortet werden" veranlasst mich zu der Gegenbemerkung, dass es mir fern gelegen hat, irgend eine Firma wegen Ihrer Schweigsamkeit über ihren Betrieb „anzugreifen", wenn ich auch dieselbe im Interesse des wissenschaftlichen und technischen Fortschrittes lebhaft bedauere. Dass ich allen Wünschen, die die Geheimhaltung von Einzelheiten über Fabrikation und Verfahren betrafen, durchaus gerecht geworden bin, geht aus verschiedenen Stellen der von Herrn Hoepfner „berichtigten" Arbeit hervor.

Zu den übrigen Meinungsäusserungen des Herrn Dr. Hoepfner möchte ich folgendes bemerken.

ad 1. Ich habe nicht behauptet, dass in Papenburg nicht mehr nach dem Kupferchloridchlorürverfahren gearbeitet werde, sondern dass das von K. Hoepfner in Weidenau eingeführte Verfahren nicht mehr in Papenburg benutzt werde, sondern dort abgeändert sei, und dass die Kupfergewinnung ganz fortfallen solle. Die Firma teilte mir wörtlich mit: „Die Kupfergewinnung ist sehr beschränkt und soll mit der Zeit ganz fortfallen, da Kupfer-Nickel-Matten nicht zu haben sind.

Die Fabrikation geht daher hauptsächlich auf die Herstellung von Nickel, und wollen wir die Kupferelektrolyse ganz fortfallen lassen". ad 2. Vollkommen einverstanden, wie auf S. 4 der angezogenen Arbeit zu lesen, zum Teil sogar wörtlich. ad 4. Ich halte es trotz Herrn Dr. Hoepfners entgegengesetzter Ansicht für richtig, die Umwege zu vermeiden, wo sie nicht nötig sind. Dass bereits vor 20 Jahren vorgeschlagen ist, die Erze direkt anodisch auszulaugen, statt mit dem anodisch entwickelten Chlor, wie K. Hoepfner es vorgeschlagen hat, bewirkt doch nicht, dass deshalb der direktere Weg der weniger erstrebenswerte ist. ad 5. Dass Papenburg trotz meiner Vermutung Nickel verkauft, nehme ich mit Genugthuung zur Kenntnis. ad 6. Dass ich es abgelehnt hätte, nähere Angaben über das Hoepfnersche Zinkverfahren zwecks Veröffentlichung anzunehmen, ist unrichtig. Ich habe es nur abgelehnt, für das Referat S. 18 (vergl. auch S. 162) ausser einer Richtigstellung noch eine „eingehendere Würdigung der Arbeiten" des verstorbenen K. Hoepfner zu schreiben, mit der Motivierung, dass ich mich nicht kompetent dazu fühle. Herr Hoepfner hat, wie ich aus einer seiner Zuschriften sehe, diese Motivierung nicht so aufgefasst, wie sie gemeint war. Ich musste nämlich fürchten, bei objektiver Darstellung sämtlicher K. Hoepfnerscher Patente doch vielleicht nicht immer ein so anerkennendes Urteil fällen zu können, wie es dem Wunsche Herrn L. Hoepfners entsprechen würde. Gewundert hat mich, zu erfahren, dass die Heranziehung der 1899 von Caspari gefundenen Abhängigkeit des Entladungspotentials des Wasserstoffes von der Natur des Kathodenmetalles zur Erklärung der Vorgänge bei der Zinkelektrolyse „durch die theoretischen Forschungen der letzten Jahre bereits hinlänglich bekannt" sei. Ist diese von mir für neu gehaltene Erklärung nach 1899 gegeben worden, so würde ich, ist sie aber schon älter, so würde auch wohl Caspari für den Litteraturnachweis sehr dankbar sein, da man bisher annahm, dass die Priorität für die Entdeckung der „Ueberspannung" dem Göttinger Institut für Elektrochemie gebühre. Vorläufig mag mir Herr L. Hoepfner gestatten, seine „Berichtigungen" nicht als „Berichtigungen" aufzufassen.

Aachen, im März 1902. H. Danneel.

NEUE BÜCHER.

Die Akkumulatoren zur Aufspeicherung des elektrischen Stromes, deren Anfertigung Verwendung und Betrieb. Von Johannes Zacharias, Ingenieur. Zweite umgearbeitete und vermehrte Auflage. Verlag von H. Costenoble, Jena 1901. 729 und XII Seiten mit 294 Illustrationen.

Das Werk gehört zu denjenigen Büchern, die direkt aus der Praxis hervorgegangen sind, und lässt diese Herkunft durch seine grossen Vorzüge und seine grossen Mängel auf den ersten Blick erkennen. Man sieht sofort, dass der Verf. mitten in der Praxis steht und dort reiche, wertvolle Erfahrungen gesammelt hat, dass er aber mit der wissenschaftlichen Behandlung der Akkumulatoren und der Chemie überhaupt ganz und gar keine Fühlung behalten hat, da er sonst kaum den von E. Rohrbeck bearbeiteten chemischen Teil in sein Buch aufgenommen haben würde. Die Stärke des Buches sind die schön ausgestatteten Kapitel über die Technik der Akkumulatoren, Konstruktion, Bau von Batterieen, Formen, Giessmaschinen u. s. w. Es finden sich darin viele Erfahrungen mitgeteilt, die dem Akkumulatorenfachmann neu und von grossem Interesse sein dürften. Die ganz erhebliche Schwäche des Buches ist die theoretische Behandlung. Es ist zu wünschen, dass der Verf. dem theoretischen Teil bei einer eventuellen dritten Auflage eine gründliche Umarbeitung zu teil werden lässt. Solche Bücher, die wegen ihres technischen Inhaltes in technischen Kreisen sicher ihre Leser finden, sind geradezu eine Gefahr für dieselben, da sie ihnen ein ganz falsches Bild von dem heutigen Stande der wissenschaftlichen Elektrochemie geben. Es ist nicht möglich, alle Versehen anzuführen, Ref. muss sich also auf das beschränken, was ihm bei flüchtigem Durchsehen aufgestossen ist.

S. 184. Das frühere legale Ohm (= 1,06 m/mm² *Hg* bei 0⁰) ist nicht mehr gebräuchlich. Das richtige Ohm ist = 1,063 m/mm² *Hg* bei 0⁰. — S. 185. Will man das Daniellelement als Spannungseinheit = 1,124 Volt benutzen, so muss man wenigstens Konzentration und Temperatur angeben, bei welcher es diese Potentialdifferenz haben soll. S. 195. Verf. Tabelle der „Neueren sogen. Atomgewichte" ($H = 1$) fusst auf Graham-Otto und Vogel, ebenso die Aequivalentgewichte. Daher kommt es denn auch, dass viele Atomgewichte falsch sind. So ist, wenn man Wasserstoff durchaus als Einheit beibehalten will, $O = 15{,}88$ zu setzen, nicht 15,960; *Ce* 139, nicht 141,00; *La* 137, nicht 139,00; $Ti = 47{,}7$, nicht 50,000 u. s. w. Wenn ausserdem unter den Atomgewichten zwischen 125,00 und 128,000 für *Te*, unter 64,900 und 65,100 für *Zn*, zwischen 23,90 und 24,30 für *Mg*, zwischen 28,100 und 28,30 für *Si*, zwischen 50,000 und 48,00 für *Ti* u. s. w. kritiklos die Wahl gelassen wird, so ist das ebenso schlimm, als wenn in der Spalte, die die abgerundeten Atomgewichte geben soll, *Be* auf 9,1, dagegen *Ir* von 192,60 auf 193, *J* von 126,55 auf 127 u. s. w. abgerundet wird, abgesehen von den vielen, eine beängstigend genaue Kenntnis der Atomgewichte vortäuschenden Nullen nach dem Komma. Noch schlimmer sind aber die Aequivalentgewichte behandelt worden. So bleibt für *Al* die Wahl zwischen 13,5 und 9,01, für Kohlenstoff zwischen 6 und 2,99, für *Si* zwischen 14 und 7,07, für *N* zwischen 14 und 4,67, während *Fe* nur die Wahl zwischen 28 und 27,94, *Co* zwischen 29,5 und 29,3, *Cu* zwischen 31,5 und 31,59, Zinn zwischen 59 und 59,4 hat. Verf. hat jede Kritik an diesen Zahlen vermieden, nur das Tellur wird einer solchen gewürdigt: „Das Verbindungsgewicht des Tellurs ist wahrscheinlich 125"; in Wirklichkeit ist es 126,6

für $H = 1$. S. 197. Die Darstellung der Hauptsätze der mechanischen Wärmetheorie ist meist unverständlich, und was davon zu verstehen ist, ist falsch. S. 199. Hier ist eine Tabelle der Wertigkeiten der Elemente mitgeteilt, entnommen der allgemeinen Chemie von Michaëlis aus dem Jahre 1879, worin im allgemeinen den Metallen, die gewöhnlich mit nur einer Wertigkeit auftreten, deren mehrere, den Metallen aber, denen mehrere Wertigkeiten mit Fug und Recht zustehen, nur eine Wertigkeit zugeschrieben wird. Eine Blütenlese aus der Tabelle wird genügen.

Element	Wertigkeit	Element	Wertigkeit
Al . . .	4	*Ni*	2, 4
Br . . .	1, 3, 5, 7	*Hg* . . .	2,
Ce . . .	4	*Cu*	2,
Cr . . .	4, 6	*Sn*	4,
Fe . . .	2, 4, 6	*C*	2, 4,
J	1, 3, 5, 7	*Cl*	1, 3, 5, 7.
Co . . .	2, 4		

S. 278. „Bei der Wiedervereinigung von Sauerstoff und Wasserstoff in Groves Gasbatterie erhalten wir 1,49 Volt Spannung". Nein! sondern 1,08. S. 278. Dass die Oxydierbarkeit des Platins den Grund der elektromotorischen Wirksamkeit einer mit Sauerstoff bespülten platinierten Platinplatte abgiebt, ist nicht richtig. S. 426. Der Versuch des Verf., den Energieverlust an Akkumulatoren zu erklären, ist gänzlich verfehlt. Denn der Verlust durch die Ueberwindung des inneren Widerstandes ist verschwindend klein, wenn man es mit einigermaassen brauchbaren Akkumulatoren zu thun hat. S. 431. Verf. schreibt: „Die Spannung, welche der freie Wasserstoff und Sauerstoff erzeugt, beträgt nur 1,5 Volt, die normale Spannung eines Blei- und Bleiperoxydelementes ist jedoch 2 Volt, während die Anfangsspannung einer frisch geladenen Zelle beinahe 2,25 Volt ist, die jedoch beim Entladen gar bald herabgeht. Diese Erscheinung wird vermutlich durch die Anwesenheit von Ozon bewirkt, der als Sauerstoff von grösserer Energie das dritte Atom Sauerstoff in einem Molekül zeigt" (sic!). S. 630. Die Behauptung, dass die Konzentration der Schwefelsäure auf die E. M. K. des Akkumulators keinen Einfluss hat, sollte man von einem Akkumulatorenfachmann nicht erwarten. Als Kuriosum teilt Verf. mit, dass Sir David Salomons ein Anwachsen der Säurekonzentration beim Laden beobachtet habe, wodurch die Spannung gestiegen sei; natürlich dürfe man nicht glauben, dass es Elektriker gäbe, die diese Ansicht teilten! S. 632. Ueber die Wirkung der Temperatur auf die Spannung wissen wir glücklicherweise etwas besser Bescheid, als aus Verfassers Mitteilungen zu schliessen ist.

Man sieht also, dass die chemischen und theoretischen Teile des Buches mit sehr grosser Vorsicht zu benutzen sind. Le Blanc würde sich z. B. wundern, was unter der Feder des Verf. aus seiner Theorie geworden ist. Von allen neueren Veröffentlichungen über Messungen am Akkumulator ist nichts zu finden, über 1896 heraus konnte Ref. keinen Litteraturnachweis entdecken. H. D.

Handbuch der Metallhüttenkunde von Dr. Carl Schnabel, königl. preuss. Oberbergrat und Professor. 1. Band: Kupfer, Blei, Silber, Gold. 2. Aufl. XIV und 1186 Seiten mit 715 Abbildungen. Verlag von J. Springer, Berlin 1901, geh. 28 Mk.

Es liegt uns hier die zweite, stark vermehrte Auflage des Buches, dessen erste Auflage sich bei dem Publikum seit dem Erscheinen im Jahre 1893 viele Freunde erworben hat, in ganz vorzüglicher inhaltlicher, sowie technischer Ausführung vor. Es giebt nicht viele Werke in der Chemie, trotz der grossen Anzahl vorhandener guter Bücher, die ihrer Aufgabe in so vollkommener Weise gerecht geworden sind, wie das vorliegende. Zunächst werden die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Metalle besprochen, die für die Gewinnung wichtigen Reaktionen der Verbindungen des Metalles, sodann die Art des Vorkommens in der Natur, die Erze u. s. w. Der Hauptteil, die Gewinnung des Metalles, ist in Unterabteilungen geteilt, z. B. beim Gold: Gewinnung durch Aufbereitung auf trockenem Wege, auf dem vereinigten nassen und trockenen Wege, auf elektrometallurgischem Wege, die Goldscheidung. Nicht nur, dass die Apparate und Verfahren, die in der Technik Eingang gefunden haben, an der Hand sehr instruktiver Figuren eingehend und kritisch besprochen sind, es werden auch die Einrichtungen und Erfahrungen der Werke so eingehend geschildert, wie es nur einem Verf. möglich ist, der seit lange mit der metallurgischen Technik in engster Beziehung gestanden hat; infolgedessen erhält der Leser Kenntnis von vielen Dingen, über die anderswoher nichts zu erfahren ist. Ganz besonders interessant sind auch die Abschnitte, die sich mit der Geschichte der Metallgewinnung befassen. Verf. begründet die Aufnahme der älteren, längst durch neuere ersetzten Verfahren in seinem Werke in der Vorrede durch die durchaus zutreffenden Worte: „Da gerade für den Metallhüttenmann und für die Anregung des Erfindungsgeistes die Kenntnis der Entwicklung des Metallhüttenwesens von den frühesten Anfängen an von besonderem Werte ist, so sind auch die älteren Hüttenprozesse und Apparate, soweit als erforderlich, berücksichtigt worden." Ref. möchte diesen Worten noch hinzufügen, dass nicht nur für den Metallhüttenmann, sondern auch den Nichthüttenmann, also jeden Chemiker, die Lektüre dieser geschichtlichen Abschnitte ganz besonders anregend sein wird, da es überaus lehrreich ist, den Werdegang des ältesten und wichtigsten Teiles chemischer Technik in so vortrefflicher Darstellung kennen zu lernen. Teilen wir unseren Lesern nun noch mit, dass das Werk durch Uebersichtlichkeit und folgerichtige Anordnung des Stoffes hervorragt und die Darstellungsweise im Einzelnen flott, leicht lesbar und leicht verständlich ist, so brauchen wir wohl keine weitere Empfehlung mehr hinzuzufügen. H. D.

Kolonial-Wirtschaftliches Komitee. Bericht über die Sitzung des Geschäftsführenden Ausschusses vom 27. Februar 1902.

Aus dem sehr interessanten Bericht über wirtschaftliche Arbeiten in den deutschen Kolonieen dürften zwei Abschnitte das besondere Interesse unserer Leser in Anspruch nehmen. Im Hinterlande von Lindi in

Deutsch-Ostafrika ist Graphit gefunden und von Schmeisser-Berlin geprüft worden. Der Graphit ist zum Teil stark mit Quarz und Feldspat verunreinigt, lässt sich aber gut aufbereiten, da er schön blätterig ist und zum Teil in reinen stengeligen Massen kleine Trümmer bildet. Der Graphit scheint zur Gewinnung guten Materials geeignet zu sein. Ferner ist von der Guttapercha- und Kautschuk-Expertise des Kolonial-Wirtschaftlichen Komitees nach der Südsee im Neu-Guinea-Schutzgebiet wild wachsende Guttapercha und Kautschuk in guter Qualität und in grosser Menge aufgefunden worden, ein Fund, der für die deutsche Kabellegung von Interesse ist. H. D.

Versuch über die Hygrometrie. 2. Heft. 3. Versuch, Theorie der Ausdünstung; 4. Versuch, Anwendung der vorhergehenden Theorie auf einige Phänomene der Meteorologie. Von Horace Bénédicte de Saussure. Neufchatel 1783. Herausgegeben von A. J. von Oettingen; Ostwalds Klassiker Nr. 119. Verlag von W. Engelmann, Leipzig. Preis 2,40 Mk.

Es ist dies die Fortsetzung von Ostwalds Klassiker Nr. 115, und brauchen wir nur auf das Erscheinen dieses zweiten Teiles aufmerksam zu machen (vergl. diese Zeitschr. **7**, 492). H. D.

HOCHSCHUL- UND PERSONAL-NACHRICHTEN.

Aachen. Privatdozent der Elektrochemie H. Danneel erhielt die venia legendi für das Gesamtgebiet der physikalischen Chemie.

Berlin. Um den Studierenden der Naturwissenschaften, sowie auch den Juristen und künftigen Verwaltungsbeamten der Universität Gelegenheit zu verschaffen, sich mit technischen Fragen vertraut zu machen, werden von Professor Slaby regelmässige Vorlesungen über Elektrotechnik, von Professor E. Meyer über die moderne Maschinentechnik und ausgewählte Kapitel aus der technischen Physik, schliesslich vom Regierungsrat von Ihering über Maschinenkunde und Zeichnenübungen für Chemiker abgehalten. Slaby ist zum ordentlichen Mitglied der philosophischen Fakultät in Berlin, Meyer zum a. o. Professor derselben Fakultät ernannt.

Charlottenburg. Zum Ehren-Dr. ing. wurden ausser Professor Hittorf-Münster ernannt Professor Baeyer-München, Professor Winkler-Freiburg.

Erlangen. Gutbier habilitierte sich für Chemie.

Heidelberg. o. Professor Königsberger hat es unternommen, eine Helmholtz-Biographie zu verfassen, die bei Vieweg & Sohn erscheinen soll. Für unsere Leser dürfte diese Nachricht von besonderem Interesse sein.

Basel. o. Professor Piccard (Chem.) hat seine Entlassung erbeten und erhalten.

Zürich. Professor Pernet (Phys.) starb 53 Jahre alt.

Elektrochemische und physikalische Vorlesungen und Uebungen. Uns sind von einer Anzahl Hochschulen Vorlesungsverzeichnisse zugesandt worden, deren Empfang wir hierdurch mit bestem Dank bestätigen. Von einer Zusammenstellung aller mit der Elektrochemie zusammenhängenden Vorlesungen und Uebungen glauben wir absehen zu dürfen, weil solche leicht zu bekommen sind. Wohl aber dürfte für unsere Leser eine Zusammenstellung der Vorlesungen und Uebungen auf unserem Spezialgebiete, Elektrochemie und physikalische Chemie, von Interesse sein, um daran die Entwicklung der Lehrthätigkeit in diesen Gebieten auf deutschsprachigen Hochschulen verfolgen zu können.

Aachen. Borchers, Elektrometallurgie; Elektrometallurgisches Praktikum; Entwerfen elektrometallurgischer und elektrochemischer Anlagen. Classen, Elektrochemisches und elektroanalytisches Praktikum; elektrochemisch-präparative Arbeiten. Danneel, Elektrochemie. Wien, Theorie der Elektrochemie.

Berlin (Universität). van't Hoff, Physikalische Chemie. Jahn, Elektrochemie. Landolt und Jahn, Physikalisch-chemische Uebungen. Weinstein, Physikalische Chemie.

Braunschweig. Bodländer, Elektrochemie; Praktikum der physikalischen Chemie und Elektrochemie.

Breslau. Abegg, Elektrochemie; Molekularverbindungen; Physikalisch-chemisches Praktikum; Physikalisch-chemisches Colloquium. Herz, Verwandtschaftslehre.

Darmstadt. Dieffenbach, Elektrochemie. Dieffenbach und Neumann, Elektrochemisches Praktikum und Colloquium. Neumann, Elektroanalyse. Vaubel, Theoretische Chemie; Uebungen. Rudolphi, Physikalische Chemie; Physikalisch-chemisches Praktikum und Colloquium.

Erlangen. Jordis, Elektrochemie.

Freiburg. Meyer, Physikalische Chemie; Physikalisch-chemische Untersuchungen. Müller, Theoretische Chemie.

Giessen. Elbs, Elektrochemisches Praktikum.

Göttingen. Abraham, Kinetische Gastheorie. Coehn, Thermochemie. Kötz, Moderne anorganische Chemie. Manchot, Moderne anorganische Probleme. Nernst, Elektrochemie; Physikalisch-chemisches Praktikum und Colloquium: Klassiker der exakten Wissenschaften. Stark, Energetische Grundlagen der Physik und Chemie.

Greifswald. Weder Elektrochemie noch physikalische Chemie.

Hannover. Behrend, Physikalische Chemie. Heim, Technische Elektrolyse und elektrolytische Uebungen. Ost, Elektroanalyse mit Uebungen.

Heidelberg. Bredig. Elektrochemie; Kontaktchemie.

Innsbruck. Weder Elektrochemie noch physikalische Chemie.

Jena. Wolff. Elektrolyse und elektrolytisches Praktikum. Drude, Moderne Theorieen der Chemie.

Kiel. Weder Elektrochemie noch physikalische Chemie.

Marburg. Fittica, Theoretische Chemie. Neuere Geschichte der Chemie. Schaum, Physikalisch-chemisches Praktikum. Schenck, Elektrochemie.

Münster. Heydweiller, Physikalisch-chemisches Colloquium. Reinganum, Elektrochemie.

Prag (Universität). Keine Elektrochemie und keine physikalische Chemie.

Rostock. Kümmell, Elektrochemie; Physikalisch-chemische Uebungen; Elektrochemische Uebungen und Elektroanalyse.

Strassburg. Canter, Physikalich-chemische Uebungen.

Stuttgart. Häussermann, Elektrochemie. Kauffmann, Physikalische Chemie.

Tübingen. Paul, Physikalisch-chemisches Praktikum; Elektrochemisches Praktikum.

Würzburg. Des Coudres, Kinetische Gastheorie. Ley, Theorie der Lösungen. Tafel, Chemische Theorieen.

Zürich (Polytechnikum). Constam, Physikalische Chemie. Lorenz, Technische Elektrochemie; Elektrochemisches Praktikum.

Fortsetzung folgt, wenn die Vorlesungsverzeichnisse der übrigen Hochschulen bekannt geworden sind.

Monatliche Preisnotierungen für Chemikalien, welche für die elektrochemische Industrie von Interesse sind.

Erklärung: H. = höchster Preis. N. = niedrigster Preis. D = aus deutschen Preislisten. — Anh. Bl.- u. S.-W. = Anhalter Blei- und Silberwerke, Silberhütte. — A. Therm.-Ges. Ess. = Allgemeine Thermit-Gesellschaft, Essen a. d. Ruhr. — Metallges. Frkf.-M. = Metallgesellschaft in Frankfurt a. M. — V.-S. Stassfurt = Verkaufssyndikat der Kaliwerke Stassfurt-Leopoldshall. — Antwerpen, Berlin, Eisleben, Hamburg, London und Manchester bedeuten Marktberichte aus den betreffenden Städten. — Die Chemikalien sind in vier Unterabteilungen alphabetisch geordnet. In der Abteilung „Anorganische Verbindungen" ist unter dem Anfangsbuchstaben des positiven Bestandteils zu suchen.

Nr.	Name der Chemikalien		1. bis 14. Jan. Preise		15. bis 31. Jan. Preise		1. bis 14. Febr. Preise		15. bis 28. Febr. Preise		Quelle der Preisangabe
			N.	H.	N.	H.	N.	H.	N.	H.	
1	**A. Elementare Stoffe.**		—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	Aluminium, Barren	100 kg	230,00	260,00	230,00	260,00	230,00	260,00	230,00	260,00	Metallges. Frkf.-M.
3	— Blech, 1—3 mm	kg	6,25				6,25				D
4	— Pulver	„	6,00		6,00		6,00		6,00		de Haën, Hannov.
5	Antimon	Tonne	644,00	654,50	644,00		634,00	644,00	634,00		London.
6	—	100 kg	59,00	59,50	59,00	59,50	59,00	59,50	59,00	59,50	Metallges. Frkf.-M.
7	Arsen, rein, kryst. Metall	100 „	150,00		150,00		140,00		140,00	135,00	de Haën, Hannov.
8	Baryum, elektrolytisch	g	24,00		24,00		24,00		24,00		„
9	Beryllium, pulv.	„	25,00		25,00		25,00		25,00		„
10	— geschm.	„	150,00		150,00		150,00		150,00		„
11	Blei	100 kg	20,50	21,00	21,50	22,00	22,75	23,25	23,25	23,75	Metallges. Frkf.-M.
12	— spanisches	Tonne	208,00	215,00	211,00	225,00	227,50	239,00	239,00	244,00	London.
13	— englisches	„	217,00	222,00	220,00	230,00	232,50	244,00	245,50	248,00	„
14	Bor, amorph	dg—kg	8—500				8—500				D
15	Brom, Ph. G. IV	kg	5,00	5,25			5,00	5,25			„
16	Cadmium	100 kg	625,00	650,00	625,00	650,00	625,00	650,00	625,00	650,00	de Haën, Hannov.
17	Caesium, elektrolyt.	g									„
18	Calcium, elektrolyt.	„	18,00		18,00		18,00		18,00		„
19	Cer, elektrolyt.	„	7,00				7,00				„
20	Chlor, flüss., 50 kg-Bombe, netto	100 kg	150,00		150,00		150,00		150,00		„
21	Chrom, geschm., C-frei, 98—99 %	100 „	525,00	785,00			525,00	785,00			A. Therm.-G. Ess.
22	Didym (Praseod. und Neod.), geschm.	g	23,00		23,00		23,00		23,00		de Haën, Hannov.
23	Eisen, reinst., durch H_2 red., Ph. G. IV	kg	4,50	5,00			4,50	5,00			D
24	Erbium, pulv.	g	13,00		13,00		13,00		13,00		de Haën, Hannov.
25	Germanium, geschm.	„	150,00		150,00		150,00		150,00		„
26	Gold	kg	2784,00		2788,00		2784,00		2788,00		Hamburg.
27	Indium	g	17,00		17,00		17,00		17,00		de Haën, Hannov.
28	Iridium, geschm.	kg	3000,00		3000,00		3000,00		3000,00		Heraeus, Hanau.
29	Jod, zweimal sublimiert, Ph. G. IV	„	22,50		22,50		22,50		22,50		D
30	Kalium, elektrolyt.	„	68,00	70,00	68,00	70,00	66,00	70,00	66,00	70,00	de Haën, Hannov.
31	Kobalt, Stäbe, 98—99 %	„	40,00		45,00		45,00		45,00		„
32	Kohle, Elektroden-, gew. f. CaC_2 u. s. w.	100 kg	35,00		35,00		35,00		35,00		Lessing, Nürnberg.
33	— — chlorbeständig, für Soda u. s. w.	100 „	80,00		80,00		80,00		80,00		„
34	Kupfer	100 „									Eisleben.
35	—	100 „	94,00	94,50	100,00	100,50	109,50	110,00	111,50	112,00	Metallges. Frkf.-M.
36	— gew	Tonne	933,00	1002,00	930,00	1107,00	1081,00	1160,50	1117,00	1148,00	London.
37	— besseres ausgewähltes	„	1110,00	1160,00	1079,00	1114,50	1213,00	1249,00	1211,50	1217,00	„
38	— starke Platten	„	1350,00		1350,00		1390,00	1452,00	1452,00		„
39	Lanthan, geschm., elektrolyt.	g	38,00		38,00		38,00		38,00		de Haën, Hannov.
40	— — pulv.	„	18,00		18,00		18,00		18,00		„
41	Lithium, elektrolyt	„	10,00		10,00		10,00		10,00		„
42	Magnesium, Band	kg	42,00		42,00		42,00		42,00		„
43	— Pulver	„	22,00	23,00			22,00		23,00		D
44	Mangan, geschm., C-frei	„	4,00	5,65			4,00		5,65		A. Therm.-G. Ess.
45	Molybdän, pulv., ca. 95 %	„	14,00		14,00		14,00		14,00		de Haën, Hannov.
46	— geschm., elektrolyt.	„	30,00		30,00		40,00		40,00		„
47	Natrium, elektrolyt.	„	4,50		4,50		3,40	4,00	3,40	3,40	„
48	Nickel, Barren	100 kg	325,00	375,00	325,00	375,00	325,00	375,00	325,00	375,00	Metallges. Frkf.-M.
49	— —	Tonne	3580,00		3580,00		3580,00		3580,00		London.
50	— Blech und Draht	kg	7,50		7,50		7,50		7,50		de Haën, Hannov.
51	Niob	g									—
52	Osmium	„	6500,00		6500,00		6500,00		6500,00		Heraeus, Hanau.
53	Palladium, Blech	kg	3000,00		3000,00		3000,00		3000,00		„
54	— -schwarz	„	3000,00		3000,00		3000,00		3000,00		„
55	Phosphor, gelb, Stangen	100 kg	400,00		400,00		400,00		400,00		D
56	— rot, amorph	100 „	450,00	500,00			450,00	500,00			„
57	Platin, je nach der Menge	kg	2600,00	2650,00	2600,00	2650,00	2600,00	2650,00	2600,00	2650,00	Heraeus, Hanau.
58	Platinmohr	„	2650,00		2650,00		2650,00		2650,00		„
59	Quecksilber in Flaschen von 34,5 kg	kg	5,20	5,23	5,20		5,20		5,20		London.

Nr.	Name der Chemikalien		1. bis 14. Jan. Preise		15. bis 31. Jan. Preise		1. bis 14. Febr. Preise		15. bis 28. Febr. Preise		Quelle der Preisangabe
			N.	H.	N.	H.	N.	H.	N.	H.	
60	Rhodium	g	24,00		24,00		24,00		24,00		Heraeus, Hanau.
61	—	„	12,00		12,00		12,00		12,00		de Haën, Hannov.
62	Rubidium, elektrolyt.	„	20,00		20,00		20,00		20,00		„
63	Ruthenium	„	10,00		10,00		10,00		10,00		Heraeus, Hanau.
64	Sauerstoff, Bombe von 250 Liter	pro Bombe	4,00		4,00		4,00		4,00		de Haën, Hannov.
65	Schwefel, raff., Pulver, säurefrei	100 kg	18,00	20,00			18,00	20,00			D
66	— — in Stücken	100 „	14,50				14,50				„
67	Selen, Stangen	kg	120,00		120,00		120,00		120,00		de Haën, Hannov.
68	Silber	„			75,25		75,15	75,50	75,00	75,25	Hamburg.
69	— Unze in engl. Pence		25 11/16	26 2/16	25 7/16	25 12/16	25 6/16	25 8/16	25 5/16	25 8/16	London.
70	Silicium, krystall.	kg	200,00		200,00		200,00		200,00		de Haën, Hannov.
71	— amorph, mit HF gereinigt	„	140,00		140,00		140,00		140,00		„
72	Stickstoff in Bomben										—
73	Strontium, elektrolyt	g	26,00		26,00		26,00		26,00		de Haën, Hannov.
74	Tantal	„	15,00		15,00		15,00		15,00		D
75	Tellur, Stangen	kg	450,00		450,00		450,00		450,00		de Haën, Hannov.
76	Thallium	„	110,00		110,00		110,00		110,00		„
77	Thorium	g	23,00		23,00		23,00		23,00		„
78	Titan, rein	kg	80,00	100,00	80,00	100,00	80,00	100,00	80,00	100,00	„
79	— reinstes	„	200,00		200,00		200,00		200,00		„
80	Uran	„	800,00		800,00		800,00		800,00		„
81	Vanadin, geschmolzen	g	5,00		5,00		5,00		5,00		„
82	Wasserstoff, komp. in Bombe	1000 Liter	10,00		10,00		10,00		10,00		„
83	Wismut, käufl.	kg	13,00	14,00	13,00	14,00	13,00	14,00	13,00	14,00	„
84	— arsenfrei	„	14,50	15,00	14,50	15,00	14,50	15,00	14,50	15,00	„
85	Wolfram, Pulver, 95%	100 g	3,00	3,25	3,00	3,25	2,75	3,00	2,75	3,00	„
86	Ytterbium	g									—
87	Yttrium	„	14,00		14,00		14,00		14,00		de Haën, Hannov.
88	Zink	100 kg	33,00	33,50	33,50	34,00	35,00	35,50	35,50	36,00	Metallges. Frkf.-M.
89	— gewöhnliches	Tonne	336,50	342,50	337,50	349,00	354,00	361,50	361,50	368,00	London.
90	— bessere Marken	„	345,00	350,00	345,00	355,00	356,00	367,00	367,00	373,00	„
91	— gewalztes schlesisches	„	429,50	450,00	429,50		429,50	440,00	440,00	450,00	„
92	Zinn, Stangen	„	2096,00	2178,00	2137,00	2200,00	2234,00	2307,00	2326,00	2423,00	„
93	— englisches	„	2157,50	2250,00	2188,00	2260,00	2240,00	2352,00	2362,00	2485,00	„
94	— Ia. raff. in Blöcken (Marke)	100 kg	208,00	215,00	211,00	218,00	217,00	226,00	226,00	235,00	Tostedter Zinnw.
95	— Ia. „ „ Stangen (Marke)	100 „	210,00	217,00	213,00	220,00	219,00	228,00	228,00	237,00	Robertson &Bense.
96	Zirkonium, techn.	kg	400,00		400,00		400,00		400,00		de Haën, Hannov.
97	**B. Legierungen.**		—	—	—	—	—	—	—	—	—
98	Aluminiumbronze, 5% Al	kg	3,00				3,00				D
99	— 10% Al	„	4,00				4,00				„
100	Aluminium-Eisen, 20% Al	„	4,00				4,00				„
101	Aluminium-Magnesium, Magnalium, Stücke	„	15,00				15,00				„
102	Constantan										—
103	Cupro- s. Kupferlegierungen.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
104	Eisenbor, 20% B	kg	20,00				20,00				D
105	Eisenchrom, 40% Cr	100 kg	65,00	70,00			65,00	70,00			„
106	— 50% Cr	100 „	95,00	105,00			95,00	105,00			„
107	— 60% Cr	100 „	110,00	125,00			110,00	126,00			„
108	Eisenmangan, 50% Mn	100 „	36,00				36,00				„
109	— 80% Mn	100 „	45,00				45,00				„
110	Eisenmolybdän, 50% Mo	kg	9,50				9,50				„
111	Eisennickel, 50% Ni	„	3,50				3,50				„
112	— 90% Ni	„	5,25				5,25				„
113	Eisensilicium, 15% Si	100 kg	33,00				33,00				„
114	Eisentitan, geschm., 20—25% Ti	kg	4,00	5,50			4,00	5,50			A. Therm.-G. Ess.
115	Eisenvanadin, 5% V	„	14,00				14,00				D
116	Eisenwolfram, 50% W	„	3,50				3,50				„
117	Eisenzink, 5% Fe	100 kg	80,00				80,00				„
118	Kupfermangan, 30% Mn, techn. Fe-frei	100 „	375,00				375,00				A. Therm.-G. Ess.
119	Kupfernickel, 40% Ni	100 „	345,00	375,00			345,00	375,00			D
120	Magnalium s. Aluminium-Magnesium.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
121	Manganzink, 20% Mn	kg	2,75				2,75				A. Therm.-G. Ess.
122	Manganzinn, 50% Mn	„	4,75				4,75				„
123	Manganin (Ni, Mn, Cu), Draht	„	10,00				10,00				D
124	Natriumblei	„	5,00				5,00				„
125	Neusilber										—
126	Nickelin										—
127	Phosphorbronze										—
128	Platiniridium										—
129	Woodsches Metall, Schmelzp. 75°	kg	15,00				15,00				D
130	**C. Anorganische Verbindungen.**		—	—	—	—	—	—	—	—	—
131	Alaun s. Kalium-Aluminiumsulfat.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
132	Aluminiumcarbid	100 kg	260,00	300,00			260,00	300,00			D
133	Aluminium-Natriumfluorid, Kryolith, künstlicher	100 „	100,00				100,00				de Haën, Hannov.
134	Aluminiumoxyd, rein	kg	5,00	5,50			5,00	5,50			D
135	— Korund	100 kg	175,00	200,00			175,00	200,00			„
136	Ammoniak, wasserfrei, in Eisencylinder, netto	kg	2,25	2,50			2,25	2,50			„
137	Ammoniumchlorid, kryst., f. galv. Elem.	100 kg	52,00	56,00			52,00	56,00			de Haën, Hannov.
138	— sublimiert	100 „	76,00	82,00	76,00	82,00	78,00	84,00	78,00	84,00	„
139	Ammoniumnickelsulfat, kryst.	100 „	80,00	85,00			80,00	85,00			„
140	Ammoniumpersulfat	kg	2,50	2,75			2,50	2,75			D
141	Ammoniumsulfat, roh	Tonne	209,60	230,00	211,00	232,50	230,00	232,50	232,50	235,00	London u. Manch.
142	— rein kryst.	100 kg	68,00	74,00	68,00	74,00	68,00	74,00	68,00	74,00	de Haën, Hannov.
143	Antichlor, siehe Natriumhyposulfit.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
144	Antimonoxyd, arsenfrei, 99%	100 „	118,00	125,00			118,00	125,00			D
145	Antimontrisulfid (Antimon. crudum)	100 „	40,00	45,00			40,00	45,00			„
146	Arsenik, Pulver	Tonne	317,00		317,00		317,00		313,50	317,00	Manchester.
147	— in Klumpen	„	327,20		327,20		327,20		327,20		London.
148	Baryumchlorid, techn. calcin., 95%	100 kg	14,00	15,50			14,00	15,00			D

Nr.	Name der Chemikalien		1. bis 14. Jan. Preise		15. bis 31. Jan. Preise		1. bis 14. Febr. Preise		15. bis 28. Febr. Preise		Quelle der Preisangabe
			N.	H.	N.	H.	N.	H.	N.	H.	
149	Baryumsuperoxyd, techn. wasserfr., 85 %	100 kg	80,00	85,00			80,00	85,00			D
150	Bleicarbonat, Bleiweiss, techn. . . .	100 „	50,00	53,00	50,00	53,00	45,00	50,00	45,00	50,00	de Haën, Hannov.
151	Bleichromat, Chromgelb, Ia. . . .	100 „	210,00				210,00				D
152	— Chromrot	100 „	130,00				130,00				„
153	Bleioxyd, Glätte	100 „	22,70	23,70	23,50	24,50	25,00	26,00	25,40	26,50	Anh. Bl.- u. S.-W.
154	— Mennige	100 „	41,60		41,60		41,60		41,60		London.
155	Bleisulfat	100 „	21,50	22,50	22,50	23,50	24,00	25,00	24,50	25,50	Anh. Bl.- u. S.-W.
156	Bleisuperoxyd, chem. rein, manganfrei	kg	3,50	3,90			3,50	3,90			de Haën, Hannov.
157	— techn., 96—98 %	100 kg	85,00	90,00			85,00	90,00			„
158	Blutlaugensalz s. Kaliumeisencyanid.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
159	Borax s. Natriumborat.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
160	Borsäure, techn. krystall.	100 „	50,00	54,00			50,00	54,00			D
161	Braunstein s. Mangansuperoxyd.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
162	Cadmiumsulfat, techn.	kg	4,50	5,00			4,50	5,00			D
163	Calciumcarbid, einschl. gew. Verpack.	100 kg	30,50	33,00	27,80	29,30	27,80	29,30	27,80	29,30	Frachtbasis Hamb.
164	Calciumchlorid, roh calcin, 93—95 %, Brocken	100 „	10,00	15,00			10,00	15,00			D
165	Calciumfluorid (Flussspat)	100 „	5,00	7,50			5,00	7,50			„
166	Calciumhypochlorit (Chlorkalk) . .	Tonne	130,00	140,50	130,00	134,50	130,00	134,00	130,00	134,00	Manchester.
167	— — (Verbandspreis)	„	148,00		148,00		148,00		148,00		London.
168	Carborundum s. Siliciumcarbid.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
169	Cerchlorid, rein, frei von *Di* und *La*	kg	150,00				150,00				D
170	Cererden, gemischte, techn. wasserfr.	„	6,00				6,00				„
171	Cerit	„	5,00				5,00				„
172	Chilisalpeter s. Natriumnitrat.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
173	Chlorbrom	„	16,00				16,00				D
174	Chlorkalk s. Calciumhypochlorit.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
175	Chromfarben s. Bleichromat.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
176	Chromoxyd, chem. rein, wasserfrei .	„	3,50	4,00			3,50	4,00			D
177	Chromsäure, rein, schwefelsäurefrei	„	5,40	5,20	5,40	5,20	5,10	5,25	5,10	5,25	de Haën, Hannov.
178	Eisenoxyd, gelb	100 kg	110,00				110,00				D
179	— rot, calcin., rein, I, Ph. G. IV . .	100 „	200,00				200,00				„
180	Eisenoxyduloxyd, gefällt, chem. rein	kg	2,80	3,00			2,80	3,00			„
181	Eisenoxydulsulfat, rein kryst. . . .	100 kg	17,00	20,00			17,00	20,00			„
182	Ferro(i)cyankalium s. Kaliumeisencyan.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
183	Flussspat s. Calciumfluorid.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
184	Goldchlorid, kryst. gelb	100 g	152,00				152,00				D
185	Hydroxylamin, salzsaures	kg	35,00				35,00				„
186	Kaliumaluminiumsulfat, Alaun, techn.	100 kg	16,00	17,00			16,00	17,00			„
187	Kaliumbicarbonat, rein, Ph. G. IV .	100 „	70,00				70,00				„
188	Kaliumbichromat	100 „	51,00		51,00		51,00		51,00		London u. Manch.
189	— Ia.	100 „	62,00	64,00	60,00	62,00	60,00		61,00		Köln.
190	Kaliumbisulfat, techn. entwässert .	100 „	52,00	55,00			52,00	55,00			D
191	Kaliumbromid, kryst., Ph. G. IV . .	kg	4,30				4,30				„
192	Kaliumcarbonat, raff., 80 %	100 kg	31,00		31,50	32,00	31,00	32,00	32,00		Köln.
193	— — 90 %	100 „	35,00		35,00		35,00	36,00	36,00		„
194	Kaliumchlorat, rein kryst., Ph. G. IV	100 „	90,00	95,00			90,00	95,00			D
195	Kaliumchlorid (Sylvin), 12,4 % *K*, N. für Inland, H. für Ausland .	100 „	1,50	1,90			1,50	1,90			V.-S. Stassfurt.
196	— 80 % } Bei 500 Doppelcentnern,	100 „	14,25				14,25				„
197	— 90 „ } Zuschlag für kleinere	100 „	14,55				14,55				„
198	— 95 „ } Mengen	100 „	14,75				14,75				„
199	— 98 „	100 „	15,15				15,15				„
200	— 98 „ höchstens 0,5 % $NaCl$ . .	100 „	15,25				15,25				„
201	Kaliumchromat, techn. kryst. . . .	100 „	108,00	115,00			108,00	115,00			D
202	Kaliumcyanid, 98—100 %	100 „	195 00	200,00			195,00	200.00			de Haën, Hannov.
203	Kaliumeisencyanid, rot. Blutlaugensalz	kg	2,80	3,00			2,80	3,00			D
204	Kaliumeisencyanür, gelb. Blutlaugens.	100 kg	91,00	93,00	91,00	93,00	91,00	93,00	89,00	93,00	Manch. u. London.
205	— — — Ia.	100 „	112,00	115,00	112,00		110,00	111,00	110,00		Köln.
206	Kaliumfluorid, rein	100 „	360,00				360,00				D
207	Kaliumhydroxyd, 80 %	Tonne	570,00	570,00	570,00		490,00	550,00	490,00		de Haën, Hannov.
208	— 88—90 %	„	680,00		680,00		680,00		680,00		„
209	Kaliumjodid, Ph. G. IV	kg	19,50				19,50				D
210	Kaliummagnesiumchlorid, Karnallit, 9 % *K*, N. für Inl., H. für Ausl.	100 kg	0,90	1,20			0,90	1,20			V.-S. Stassfurt.
211	— — 14 % *K*, $KMgCl_3\ 6\ H_2O$ . .	100 „	60,00				60,00				D
212	Kalium-Magnesiumsulfat, calciniert, 48 % K_2SO_4 und 2,5 % Cl . .	100 „	8,00				8,00				V.-S. Stassfurt.
213	— kryst., 40 % K_2SO_4, 1 % Cl . .	100 „	6,40				6,40				„
214	Kaliummanganat, roh, grün	100 „	70,00				70,00				D
215	Kaliumnitrat, engl. raff.	Tonne	404,00		404,00		404,00		404,00		London.
216	— chem. rein, kryst., Ph. G. IV . .	100 kg	70,00				70,00				D
217	Kaliumpercarbonat	kg	13,50	15,00	13,50	15,00	13,50	15,00	13,50	15,00	de Haën, Hannov.
218	Kaliumperchlorat, roh	100 kg	70,00				70,00				D
219	Kaliumpermanganat	100 „	90,00	95,00	90,00	95,00	85,00	90,00	85,00	90,00	de Haën, Hannov.
220	Kaliumpersulfat	kg	4,00	4,50	4,00	4,50	4,00	4,25	4,00	4,25	„
221	Kaliumsilikat, Wasserglaslös., 28-30° Be.	100 kg	20,00	25,00			20,00	25,00			D
222	Kaliumsulfat, 90 % K_2SO_4, 2½ % Cl	100 „	16,45				16,45				V.-S. Stassfurt.
223	— 96 % K_2SO_4, 1 % Cl	100 „	16,85				16,85				„
224	Karborundum s. Siliciumcarbid.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
225	Karnallit s. Kaliummagnesium.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
226	Kieserit s. Magnesiumsulfat.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
227	Kobaltchlorid, chem. rein, kryst. . .	kg	6,75	7,00			6,75	7,00			D
228	Kobaltoxyd, Kobaltblau, Ia.	„	60,00				60,00				„
229	Kobaltsulfat, chem. rein, kryst. . .	„	7,00				7,00				„
230	Kohlensäure, flüss., in 20 kg-Bomben	100 kg	80,00				80,00				„
231	Korund s. Aluminiumoxyd.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
232	Kryolith s. Natriumaluminiumfluorid.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
233	Kupfercarbonat, bas. Lasur	100 „	260,00	265,00			260,00	265,00			D
234	— — Malachit										—
235	Kupferchlorid, techn. kryst.	100 kg	125,00	135,00			125,00	135,00			D
236	Kupferoxyd, chem. rein, Pulver . .	100 „	300,00				300,00				„
237	Kupfersulfat, Ia.	100 „	42,00	44,00	41,00		41,00	42,00	42,00	42,50	Köln.
238	—	Tonne	383,50	400,00	383,50	400,00	383,00	400,00	401,00	420,00	London u. Manch.
239	Lithiumchlorid	kg	20,00				20,00				D

Nr.	Name der Chemikalien		1. bis 14. Jan. Preise		15. bis 31. Jan. Preise		1. bis 14. Febr. Preise		15. bis 28. Febr. Preise		Quelle der Preisangabe
			N.	H.	N.	H.	N.	H.	N.	H.	
240	Lithopon	100 kg	20,00	23,00	20,00	23,00	19,00	22,00	19,00	22,00	Anh. Bl.- u. S.-W.
241	Magnesiumchlorid, techn. geschm.	100 „	7,00	8,00			7,00	8,00			D
242	Magnesiumoxyd, gebr. *MgO*, Ph G.IV.	100 „	270,00				270,00				„
243	Magnesiumsulfat, Kieserit, calciniert	100 „	2,60				2,60				V.-S. Stassfurt.
244	Manganoxyd, wasserfr., techn.	100 „	100,00				100,00				D
245	Mangansuperoxyd, Braunst., 90-95 %	100 „	70,00	75,00			70,00	75,00			„
246	Mennige s. Bleioxyd, Mennige.		—	—	—		—	—			—
247	Molybdänoxyd (-säure)	kg	7,00	7,50			7,00	7,00			D
248	Molybdänsulfid (-glanz), roh	„	3,80	4,00			3,80	4,00			„
249	Natriumaluminiumfluor., künstl. Kryol.	100 kg	100,00		100,00		100,00		100,00		de Haën, Hannov.
250	Natriumbicarbonat	Tonne	148,00		148,00		148,00		148,00		London.
251	—	„	130,00	134,00	133,00	138,00	133,00	138,00	133,00	138,00	Manchester.
252	Natriumbichromat, kryst. pur.	100 kg	85,00	90,00			85,00	90,00			D
253	Natriumborat, Borax, Ia. raff.	100 „	29,00	32,00	28,00	28,50	28,00		29,00	30,00	Köln.
254	— — kryst	Tonne	266,00		266,00		266,00		266,00		London.
255	— — pulv.	„	286,00		286,00		286,00		286,00		„
256	Natriumbromid, kryst.	kg	4,55				4,55				D
257	Natriumcarbonat, Sodaasche, 50 %	Tonne	123,00		123,00		123,00		123,00		London.
258	Natriumchlorat, reinstes entwässertes	100 kg	100,00		100,00		100,00		100,00		de Haën, Hannov.
259	Natriumchlorid, rein, Ph. G. IV	100 „	40,00				40,00				D
260	Natriumchromat, techn	100 „	55,00	60,00	55,00	60,00	50,00	56,00	50,00	56,00	de Haën, Hannov.
261	Natriumhydroxyd, 76—77 %	Tonne	217,00	222,00	212,00	217,00	212,00	217,00	212,00	217,00	Manchester.
262	— 70 %	„	202,00	207,00	197,00	202,00	197,00	202,00	197,00	202,00	„
263	— 60 %	„	181,50	186,50	176,50	181,50	176,50	181,50	176,50	181,50	„
264	— 70 %	„	220,00		225,00		220,00	225,00	215,00		London.
265	Natriumhyposulfit (Antichlor), kryst.	100 kg	14,00	16,00			14,00	16,00			D
266	Natriumjodid, entwäss., Ph. G. IV	kg	21,75				21,75				„
267	Natriummanganat, roh, grün	100 kg	38,00	42,00			38,00	42,00			„
268	Natriumnitrat, Chilisalpeter	100 „	18,15	18,55	18,40	19,70	19,35	19,70	19,50	20,15	Antwerpen.
269	— — raff.	100 „	18,00	18,70	18,75	19,90	19,85	20,30	20,00	20,60	Hamburg.
270	— — —	Tonne									London.
271	— — gew.	„									„
272	Natriumperchlorat	kg	5,00	5,50			5,00	5,50			de Haën, Hannov.
273	Natriumpersulfat, rein	„	5,50	6,00			5,50	6,00			„
274	Natriumsilikat, Wasserglaslösung, 50—55° Be.	100 kg	15,00	18,00			15,00	18,00			D
275	Natriumsulfat, rein, Ph. G. IV	100 „	18,00				18,00				„
276	Natriumsulfantimoniat (Schlippesches Salz), techn.	100 kg	50,00	55,00			50,00	55,00			„
277	Natriumsuperoxyd	kg	3,75	5,00			3,75	5,00			„
278	Nickelammoniumsulfat s. Ammonium.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
279	Nickeloxyd, techn.	„	3,50	3,60			3,50	3,60			D
280	Nickelsulfat, -Vitriol, kryst.	100 kg	95,00	100,00			95,00	100,00			„
281	Phosphorsäure, glasig in Stücken	kg	2,75	2,90			2,75	2,90			„
282	Platinchlorid	„	1025,00				1025,00				Heraeus, Hanau.
283	Potasche s. Kaliumcarbonat.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
284	Quecksilberchlorid, techn., pulv.	„	4,90	5,00	4,80	5,00	4,70	4,90	4,70	4,90	de Haën, Hannov.
285	Quecksilberchlorür, techn., pulv.	„	5,80	5,90	5,70	5,90	5,60	5,75	5,60	5,75	„
286	Quecksilbernitrat	„	5,15	5,35			5,15	5,35			D
287	Quecksilbersulfid, Zinnober	„	6,25				6,25				„
288	Rutil s. Titanoxyd.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
289	Salmiak s. Ammoniumchlorid.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
290	Salpeter s. Kaliumnitrat.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
291	Säuren s. Wasserstoffverbindungen.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
292	Schlippesches Salz s. Natriumsulfantimoniat.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
293	Schwefelkohlenstoff, rektif.	100 kg	45,00	50,00			45,00	50,00			D
294	Silbernitrat, kryst.	kg									—
295	Siliciumcarbid (Karborundum)	kg	2,90	3,40			2,90	3,40			D
296	Soda s. Natriumcarbonat.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
297	Thermit	„	1,75	2,00			1,75	2,00			A. Therm.-G. Ess.
298	Titansäure, Rutil, nat.	100 kg	210,00				210,00				D
299	Uranoxyd, roh	kg	54,00				54,00				„
300	Vanadinsäure	„	75,00	80,00			75,00	80,00			„
301	Wasserglas s. Natrium- u. Kaliumsilikat.		—	—			—	—	—	—	—
302	Wasserstoffverbindungen, Säuren:		—	—			—	—	—	—	—
303	Bromwasserstoffsäure, 1,490, 48 %	kg	6,50				6,50				D
304	Fluorwasserstoffsäure, techn., 50 %	100 kg	45,00				45,00				„
305	Phosphorsäure, flüssig, rein, 50 %	100 „	152,00	160,00			152,00	160,00			„
306	— — arsenfrei, 40 %	100 „	50,00	55,00			50,00	55,00			„
307	Salpetersäure, techn., 40° Be.	100 „	32,00		32,00		32,00		32,00		de Haën, Hannov.
308	— chlorfrei, gereinigt, 40° Be.	100 „	36,00	38,00			36,00	38,00			„
309	— rauchend, rot, 50.5° Be.	100 „	85,00				85,00				D
310	Salzsäure, roh, 1,190	100 „	13,50	15,00			13,50	15,00			de Haën, Hannov.
311	— gereinigt, arsenfrei, 20° Be.	100 „	9,50	14,00			9,50	14,00			„
312	— — — 23° Be.	100 „	14,00	20,00			14,00	20,00			„
313	Schwefels., roh, 66° Be. inkl. Ballon	100 „	9,50				9,50				„
314	— gereinigt, 66° Be.	100 „	10,50	14,00			10,50	14,00			„
315	— arsenfrei, 66° Be.	100 „	10,50	14,00			10,50	14,00			„
316	— gerein., für Akkumulat., 19° Be.	100 „	5,00				5,00				„
317	— — — — 21° Be.	100 „	5,50				5,50				„
318	— reinste, anhydr.	100 „	30,00	35,00	25,00	30,00	20,00	25,00	20,00	25,00	„
319	Wismutnitrat, kryst.	kg	7,50	8,00			7,50	8,00			D
320	Wolframsäure	100 kg	275,00	300,00			275,00	300,00			„
321	Yttererde, *Er*-haltig. *Ce*-frei	kg	100,00				100,00				„
322	Zinksulfat, raff., kryst.	100 kg	13,50	15,00			13,50	15,00			„
323	Zinkchlorid, chem. rein, entwässert	100 „	100,00				100,00				„
324	Zinnchlorür, Zinnsalz, kryst., rein	kg	1,90				1,90				„
325	Zinnchlorid, wasserfrei, rauchend	100 kg	500,00	550,00			500,00	550,00			„
326	Zinnoxyd, gefällt	100 „	235,00	240,00			235,00	240,00			„
327	Zinnober s. Quecksilbersulfid.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
328	Zirkonoxyd, anhydr., chem. rein	kg	60,00				60,00				D
329	**D. Organische Verbindungen.**		—	—	—	—	—	—	—	—	—
330	Acetaldehyd, 95—100 %	kg	5,00				5,00				D
331	Aceton, techn.	100 kg	120,00	125,00			120,00	125,00			„

Nr.	Name der Chemikalien	1. bis 14. Jan. Preise N.	H.	15. bis 31. Jan Preise N.	H.	1. bis 14. Febr. Preise N.	H.	15. bis 28. Febr. Preise N.	H.	Quelle der Preisangabe
332	Aether (Aethyl- od. Schwefel-) 0,72, Ph G. IV . . . . 100 kg	80,00				80,00				D
333	Alkohol, Methyl, techn., 90 % . . . 100 „	110,00	115,00	110,00	115,00	105,00	110,00	105,00	110,00	de Haën, Hannov.
334	— Aethyl, 70er . . . . 100 „	30,90	32,00	32,00	33,70	33,40	34,50	34,10	34,80	Berlin.
335	Ameisensäure, 12°, 90 % . . . . . kg	6,00				6,00				D
336	Ammoniumacetat, chem. rein, kryst. 100 kg	230,00				230,00				„
337	Ammoniumoxalat, chem. rein, kryst. 100 „	158,00				158,00				„
338	Azobenzol, chem. rein . . . . . . kg	20,00				20,00				„
339	Benzaldehyd, Bittermandelöl, künstl. „	3,75	4,00			3,75	4,00			„
340	Benzoësäure, aus Toluol, subl. . . 100 kg	425,00				425,00				„
341	Benzol, aus Steinkohlen, Siedepunkt 80°, spez. Gew. 0,88 . . 100 „	55,00				55,00				„
342	Bleiacetat, Bleizucker, kryst . . . 100 „	55,00	58 00			55,00	58,00			„
343	Carbide s. anorgan. Verbindungen.	—	—	—	—	—	—	—	—	—
344	Chloroform, Ph. G. IV. . . . . 100 „	200,00				200,00				D
345	Cyanverbindungen s. anorgan. Verbindungen.	—	—	—	—	—	—	—	—	—
346	Essigsäure, Eisessig, 99—100 % . . 100 kg	65,00	70,00			65,00	70,00			D
347	— -anhydrid, chem. rein . . . . . kg	5,50	6,00			5,50	6,00			„
348	— chem. rein, 50 % . . . . 100 kg	37,00	40,00			37,00	40,00			„
349	— techn., 50 %, *Fe*- und *Cu*-frei . 100 „	30,00	32,00			30,00	32,00			„
350	— — 30 %, *Fe*- und *Cu*-frei . . . 100 „	18,50	21,00			18,50	21,00			„
351	Formaldehyd, Formol, 40 % . . . . 100 „	110,00	120,00			110,00	120,00			„
352	Glycerin, raff., kalkfrei, 30° Be. . . 100 „	123,00				123,00				„
353	Harnstoff, chem. rein, kryst. . . . kg	14,00				14,00				„
354	Jodoform, Ph. G. IV . . . . „	27,00				27,00				„
355	Natriumacetat, chem. rein, Ph. G. IV 100 kg	45,00				45,00				„
356	Oelsäure (Stearinöl) . . . . 100 „	80,00				80,00				„
357	— (Leinölsäure) . . . . 100 „	140,00				140,00				„
358	Paraffin, Ia., Schmelzpunkt 37—38° 100 „	85,00				85,00				„
359	— — — 60—62° . . . . 100 „	115,00				115,00				„
360	— roh . . . . 100 „	65,00				65,00				„
361	Phenol, Carbols., chem. rein, kryst. 100 „	180,00				180,00				„
362	Pikrinsäure, raff. kryst. . . . . . 100 „	295,00				295,00				„
363	Pyridin, chem. rein, Schmelzp. 116-118° kg	8,25				8.25				„
364	Pyrogallussäure, kryst. . . . . . „	16,00				16,00				„
365	Salicylsäure, chem. rein, kryst., Ph.G.IV „	3,25				3,25				„
366	Schwefelkohlenstoff, rektifiziert . . 100 kg	37,00	45,90			37,00	45,00			„

Wir bitten diejenigen Firmen, welche an der Lieferung der verzeichneten, oder anderer für die elektrochemische Industrie wichtigen Chemikalien Interesse haben, uns durch Zusendung von Preisnotierungen zu unterstützen. Auf Wunsch schicken wir zeitig Korrekturbogen der Liste aus und setzen auch gern die Namen der uns Preise aufgebenden Firmen in die Schlussspalte der Liste. Auch die Leser bitten wir, falls sie an den Preisbewegungen einer in der Preisliste nicht aufgenommenen Substanz Interesse haben, uns ihre Wünsche mitzuteilen.

H. D.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Hauptversammlung in Würzburg 1902.

Die ausführliche Tagesordnung kann erst in Heft 15 mitgeteilt werden. Die Versendung der Einladungen an die Herren Mitglieder erfolgt im Laufe der Woche.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit, und zwar nach dem Auslande unter Kreuzband, nach dem Inlande ohne solches, wie bei Tageszeitungen. Die Nachlieferung fehlender Nummern ist deshalb im Inlande möglichst bald bei der Bestellpostanstalt nachzusuchen, ebenso ist diese — wie auch die Geschäftsstelle — von Adressenänderungen zu benachrichtigen. Etwaige weitere Mitteilungen über fehlende Hefte, insbesondere vom Auslande, sind an die Geschäftsstelle zu richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 17. April einschliesslich) zu erheben.

Nr. 801. Gyr, Karl, Zürich, Dufour-Strasse 91; durch F. Foerster.

Adressenänderungen.

Nr. 73. Foerster, jetzt: Dresden-Plauen, Hohe Strasse 3.

„ 524. Knoblauch, jetzt: München, Haydnstrasse 8.

„ 706. Möller, jetzt: Bernburg a. S., Parkstrasse 4.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Herausgegeben von der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft,

unter Leitung von

Prof. Dr. R. ABEGG-Breslau.

Verlag von **WILHELM KNAPP** in Halle a. S.

Nr. 15. 10. April 1902. **VIII. Jahrgang.**

Die Zeitschrift für Elektrochemie erscheint wöchentlich einmal an jedem Donnerstag im monatlichen Umfang von etwa 6 Bogen. Das Abonnement kostet vierteljährlich Mk. 4,—. Für Mitglieder der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft kostenfrei. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post (Post-Zeitungs-Katalog Nr. 8485), sowie die Verlagsbuchhandlung von Wilhelm Knapp in Halle a. S., Mühlweg 19, entgegen; Inserate werden für die dreigespaltene Petitzeile mit 30 Pfg. berechnet. Bei Wiederholungen tritt Ermässigung ein.

Die Adresse der Redaktion für Manuskripte u. s. w. ist: Professor Dr. R. Abegg, Breslau, Kaiser Wilhelmstrasse 70. Alle **geschäftlichen Zusendungen** werden an Herrn Privatdozent Dr. H. Danneel, Aachen, Theresienstrasse 19, erbeten. Von Originalarbeiten werden, wenn andere Wünsche **auf den Manuskripten** oder **Korrekturbogen** nicht geäussert werden, den Herren Autoren 25 Sonderabdrücke zugestellt.

Inhalt des fünfzehnten Heftes.

Namen- und Sach-Register.

(Fortsetzung umseitig.)

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 15. 10. April 1902. VIII. Jahrgang.

UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE WIDERSTANDSFÄHIGKEIT VON PLATIN- UND PLATINIRIDIUMANODEN BEI DER SALZSÄURE-ELEKTROLYSE.

Von *F. Bran* [1]).

Aus dem Chemisch-technischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe i. B.)

Der Angriff, welchen Platin- und Platiniridium als Anode in Lösungen von Salzsäure und Kochsalz erfährt, ist vor einigen Jahren von Haber und Grinberg zum Gegenstand von Versuchen gemacht worden. Sie gelangten zu dem Resultat, dass diese Metalle in Kochsalzlösung wesentlich schwerer anodisch angegriffen werden als in Salzsäure, dass der Angriff in der Hitze leichter erfolgt als in der Kälte und dass er in konzentrierter Salzsäure wesentlich stärker als in verdünnter Salzsäure ist. Der Einfluss der Stromdichte blieb offen.

Nun ist eine Platinanode, an welcher Chlor entbunden wird, aufzufassen als ein im Zustand chemischen Kurzschlusses befindliches galvanisches Element

$$Cl_2 \mid Cl' \, Pt'''' \mid Pt.$$

Der Vorgang in diesem Element ist

$$Pt + 2\,Cl_2 = Pt'''' + 4\,Cl'.$$

Weiter ist die Konzentration des Platins als eines festen Stoffes unveränderlich, während jene des Chlors an einer anodisch polarisierten Elektrode, an welcher der Zersetzungspunkt für Chlorionen überschritten ist und Chlorgas in regelmässigem Strome entweicht, wenigstens in erster Annäherung als gleichbleibend betrachtet werden kann. Dadurch wird die van't Hoff-Bredigsche Formel für dieses Element

$$23110 \cdot 4 \cdot E = RT\,[\ln K - \ln C_{Pt''''} C^4_{Cl'}].$$

1) Die Mitteilung von P. Denso im 10. Heft dieser Zeitschrift (1902) veranlasst mich zur Beschreibung von Versuchen, welche Herr Dr. F. Bran im Jahre 1900 auf meine Anregung mit grossem Interesse ausgeführt hat. Anlass zu denselben gab der Umstand, dass bei Benutzung einer Platinanode in dem elektrochemischen Praktikum, welches ich damals abhielt und bei welchem Herr Dr. Bran mir assistierte, anodischer Angriff des Metalls in einer Salzsäure beobachtet wurde, in welcher ich mit Grinberg (Zeitschr. f. anorg. Chemie **16**, 446 [1898]) einen solchen Angriff nicht bemerkt hatte. Ich vermutete alsbald, dass die Ursache in einer Verschiedenheit der Stromdichte gelegen sei. Die Versuche von Grinberg und mir sind mit hoher Stromdichte ausgeführt (1 bis 2 Amp/qcm), in dem abweichenden Falle, den Bran und ich beobachteten, war die Stromdichte gering. Es lag also nahe, sich vorzustellen, dass das Platin anodisch bei hoher Stromdichte schwerer als bei niederer angegriffen werden möchte. Diese Auffassung hat sich durch die Branschen Versuche bestätigt. Das Resultat ist zunächst überraschend, weil nach allgemeinem Grundsatz der Angriff einer Anode um so mehr begünstigt wird, je stärker die Stromdichte, also auch die anodische Polarisation ist. Es ist indessen nicht unerklärlich, dass der Fall hier abweichend liegt. Es ist zu berücksichtigen, dass die Lösung des Platins immer nur einen kleinen Anteil der Stromarbeit ausmacht. Die Hauptmenge des Stromes dient der Entbindung gasförmigen Chlors. Nun wird die Chlorwasserstoff-Konzentration an einer unangreifbaren Anode in Salzsäure gegebener Stärke nach bekannten Grundsätzen der elektrochemischen Theorie ceteris paribus um so geringer sein, je höher die Stromdichte ist, weil der Elektrolyt mit wachsender Stromdichte an der Anode immer mehr an Chlorwasserstoff verarmt. Da aber weiterhin die Platinanode um so weniger anodisch angegriffen wird, je verdünnter die Salzsäure ist, welche zersetzt wird, so ist zu erwarten, dass eine Steigerung der Stromdichte der Anode denselben Schutz gegen anodischen Angriff gewährt, wie eine Verminderung des Chlorwasserstoffgehaltes im Elektrolyten. Richtet man den Versuch so ein, dass die Stromdichte über die Anodenfläche hin verschieden ist, so kann man die Verschiedenheit des Angriffs und damit die ihr zu Grunde liegende ungleiche Verarmung der Grenzschicht des Elektrolyten leicht augenfällig machen. Ich habe dieser Mitteilung die Beschreibung eines solchen Demonstrationsversuches eingefügt, den ich mit freundlicher Mitwirkung von Herrn M. Moniotte kürzlich einigemal ausgeführt habe.

Die Belastung von Platinanoden mit vergleichsweise hohen Stromdichten ist durch den hohen Wert des Platins vorgezeichnet. Es ist von Interesse, dass das Platin, bezw. Platiniridium dadurch in Salzsäure auch zugleich anodisch widerstandsfähiger wird.

Der Vergleich mit den Densoschen Versuchen zeigt, dass die Ergebnisse einander nirgends widersprechen. Unmittelbar vergleichbar sind sie nicht, erstlich weil die Stromdichten differieren, zweitens weil Denso die untersuchte Elektrode zwischen zwei Gegenelektroden bringt und so eine gleiche Stromdichte auf beiden Seiten derselben veranlasst, während Bran nur eine Gegenelektrode benutzt. Haber.

Berücksichtigt man, dass ist

$$C_{PtCl_6''} = k\,C_{Pt''''} \cdot C^6_{Cl'},$$

so geht dies über in

$$23110 \cdot 4 \cdot E = RT\left[\ln K' + \ln \frac{C^2_{Cl'}}{C_{PtCl_6''}}\right].$$

Dies besagt in Worten, dass die freie Energie, mit der Platin in den Ionenzustand hinüberstrebt, um so mehr wächst, je konzentrierter die Chlorionen, oder mit anderen Worten, je konzentrierter die Salzsäure ist, in welcher die Anode benutzt wird. Je höher nun die anodische Stromdichte ist, um so mehr wird eine Verarmung an Chlorionen auftreten, wodurch der Angriff des Platins erschwert wird.

Zur experimentellen Prüfung standen durch besondere Liebenswürdigkeit der Firma W. C. Heraeus in Hanau Elektroden aus technischem und aus reinem Platin, aus zehnprozentigem und 25 prozentigem Platiniridium zur Verfügung. Sie waren autogenetisch an Stromzuführungen aus dem gleichen Material geschweisst, welche durch einen Glasüberzug dem Zutritt des Elektrolyten entzogen waren.

Als Elektrolyt diente für jeden Versuch ein Quantum von 500 ccm reiner Salzsäure. Die Konzentration ist bei den Versuchen einzeln angegeben. Sie geht nur in drei Fällen unter 20 % hinab. Die aufgewandte Stromquantität betrug im allgemeinen nahezu $^1/_6\,F$, so dass rund 6 g Chlorwasserstoff zersetzt wurden. Dieses Quantum ging überdies dem Elektrolyten nur teilweise verloren, da ein nicht unerheblicher Anteil des Chlors an der Anode sich löst, in dem Elektrolyten sich ausbreitet und an der Kathode in Salzsäure zurückverwandelt wird. Die Aenderung der Chlorwasserstoffkonzentration im Elektrolyten ist also während des Versuches eine sehr geringe. Wo mit schwächerer Salzsäure gearbeitet wurde, erneute ich während des Versuches den Elektrolyten, um eine stärkere Konzentrationsänderung desselben zu vermeiden. Bei einer Anzahl von Versuchen wurde die Temperatur des Elektrolyten durch einen Thermostaten konstant erhalten. Die Menge des Anodenmetalls, welche in Lösung ging, wurde bestimmt, indem der Elektrolyt nach Versuchsschluss durch Kochen vom Chlor befreit und mit Schwefelwasserstoff längere Zeit gesättigt wurde. Da hierbei nicht immer durchaus vollständige Fällung eintrat, so wurde die vom Niederschlag abfiltrierte Flüssigkeit danach ammoniakalisch gemacht, mit Schwefelammon versetzt und wieder angesäuert.

Die vereinigten Niederschläge wurden unter Luftzutritt zu Metall verglüht und so gewogen.

Bei der ersten Versuchsreihe wurde auf eine geringe Aenderung der Lösung durch kathodische Fällung nur in zwei Fällen Rücksicht genommen, indem die Gewichtszunahme der Kathode bestimmt und dem in der Lösung ermittelten Platingewicht zugefügt wurde. Dieselbe war quantitativ untergeordnet und konnte vernachlässigt werden. Es erklärt sich dies aus dem Umstande, dass in den Fällen, wo erheblicher anodischer Angriff stattfand, die Chlorwasserstoffsäure eine zu hohe Konzentration besass, um eine reichliche kathodische Platinfällung zu ermöglichen, während in der verdünnteren Säure die Platinkonzentration zu niedrig bleibt. Die Elektroden zeigten die Eigenschaft, in frisch poliertem Zustande etwas resistenter zu sein, als später. Der Angriff lieferte beim reinen Platin eine streifige, beim technischen eine körnige Oberflächenstruktur. Es hängt das wohl mit der mechanischen Herstellung der Elektroden zusammen. An der Stelle, wo die Stromzuführung angeschweisst war, trat an allen Elektroden eine körnige Struktur beim Angriff hervor. Wo ein Angriff der Anode stattfand, bildete sich beim reinen Platin eine reingelbe, beim technischen eine rotgelbe schwere Lösung, die an der Anode hinabsank. Wo der Angriff sehr klein oder Null war, zeigte der Elektrolyt die Farbe gelösten Chlors. Bei der ersten Versuchsreihe waren die Anoden Bleche von 5×7,1 cm (also 35,5 qcm) einseitiger Oberfläche, die kleineren Kathoden in 5 cm Abstand gegenüberstanden. Der Elektrolyt wurde während des Versuches in längeren Intervallen etwas bewegt, doch blieb die Rührung im wesentlichen den an den Elektroden entstehenden Gasblasen überlassen.

Die Ergebnisse der ersten Versuchsreihe waren die folgenden (Tabelle I). Die Zahlen I beziehen sich stets auf chemisch reines, II auf technisches Platin. Die Stromstärke war durchweg 1 Amp. Die Stromdichte betrug, wenn wir nur die einseitige Oberfläche als wirksam nehmen, $^1/_{35}$ Amp. Rechnen wir Vorder- und Rückseite, so ergiebt sich $^1/_{70}$ Amp. Um die Versuche mit denen von Haber und Grinberg vergleichen zu können, ist nur die Vorderseite zu rechnen, also

Tabelle I.

Nr. des Versuchs	Spez. Gew. der Salzsäure	Konzentration der Salzsäure in % HCl	Anzahl der Ampère-Stunden	Aus d. Lösung nach d. Elektrolyse gefällte Platinmenge		Gelöst wurde Platin in Gramm pro Ampère-Stunde		Gelöst wurde Platin in % des Stromäquivalents pro Ampère-Stunde		Temperatur ° C.		Farbe des Elektrolyten	
				I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
Vorversuch	1,165	32,49	2,39	0,3842	0,3853	0,1607	0,1612	8,86	8,89	23—25	25—26,8	hellgelb	rotgelb
1 a	1,165	32,49	4,579	0,8968	—	0,1944	—	10,72	—	25	—	gelb	—
1 b	1,165	32,49	3,618	—	0,8562	—	0,2366	—	13,05	—	25	—	rotgelb
1 c	1,165	32,49	2,652	0,5194	0,6583	0,1958	0,2426	10,79	13,37	25	25	gelb	rotgelb
1 d	1,165	32,49	4,948	0,4731	0,6791	0,0956	0,1378	5,27	7,57	konst. i. Thermostat 20 konst. i. Thermostat	20	hellgelb	dunkelgelb
2	1,152	29,95	4,141	0,7806	0,9104	0,1885	0,2198	10,39	12,12	25	25	hellgelb	rot-gelb
3	1,130	25,75	4,138	0,5615	0,6215	0,1357	0,1502	7,48	8,28	25	25	hellgelb	rotgelb
4	1,10	20,01	4,036	0,0748	0,0730	0,0185	0,0180	1,02	0,997	23,4	26,4	hellgelb	rötl.-gelb
5	1,087	16,25	4,377	0,0048	0,0077	0,00109	0,00176	0,06	0,09	24,5	27,2	Cl-grün	Cl-grün
6	1,055	11,18	4,49	0,0013	0,0028	0,0003	0,00067	0,018	0,037	24,2	24,2	Cl-grün	Cl-grün
7	1,025	5,15	15,216	Trübung beim Einleiten von H_2S, keine wägbare Pt-Menge						20 bis 25		hell Cl-grün	hell Cl-grün
8	1,165	32,49	4 Stunden Chlor eingeleitet	0,0114	0,0245	—	—	—	—	20 bis 25		hellgelb	dunkelgelb

Tabelle II.

Nr. des Versuchs	Spez. Gew. der Salzsäure	Konzentration der Salzsäure in % HCl	Anzahl der Ampère Stunden	Aus d. Lösung nach d. Elektrolyse gefällte Platinmenge		Gelöst wurde Platiniridium in Gramm pro Ampère-Stunde		Gelöst wurde Platiniridium in % d. Stromäquivalents pro Ampère-Stunde		Temperatur ° C.		Farbe des Elektrolyten	
				III	IV	III	IV	III	IV	III	IV	III	IV
9	1,165	32,49	3,947	0,0968 [1]	0,0136	0,0245	0,0034	1,35	0,19	27,2	27,2	braunrot	hellgelb
10	1,152	29,95	3,665	0,1472	0,0091	0,0402	0,0025	2,21	0,136	25,5	27	rotbraun	hellgelb
11	1,130	25,75	3,901	0,0131	0,0054	0,0034	0,0014	0,18	0,076	22,8	22,8	Cl-grün	Cl-grün
12	1,10	20,01	4,329	0,0012	0,0005	0,0003	0,0001	0,015	0,006	21,8	21,8	Cl-grün	Cl-grün

1) Die Anode war frisch poliert. Der Wert ist deshalb etwas kleiner, als bei länger benutzten Anoden, deren Politur bereits weggefressen ist.

$D_A = {}^1/_{35}$ Amp/qcm. Haber und Grinberg verwenden $^1/_1$, bezw. $^2/_1$ Amp/qcm.

Der letzte Versuch der Tabelle wurde in der Weise angestellt, dass nicht durch den elektrischen Strom Chlor an den Elektroden anodisch entwickelt wurde, sondern dass die Platinbleche in Salzsäure gestellt wurden, durch welche ein Chlorstrom hindurchgeleitet wurde. Wenn der Angriff mit sinkender Stromdichte zunimmt, so ist der stromlose Zustand derjenige, in welchem der Angriff am nachdrücklichsten erfolgen sollte. Die Erfahrung ist damit nicht im Einklang, wie im Hinblick darauf auch nicht überraschen kann, dass das elektrolytisch am Platin entbundene Chlor in innigeren Kontakt mit diesem gelangt als das gasförmig zugeleitete. Bei der anodischen Polarisation wird stets frisches Chlor auf die Anode gepresst, beim Zuleiten des Gases wird frisches gasförmiges Chlor nur durch Diffusion und Flüssigkeitsströmung dem Metall zugeführt.

Die Tabelle II bringt analoge Versuche mit Elektroden gleicher Grösse und Gestalt, von denen die eine (III) 10 %, die andere (IV) 25 % Iridium enthielt. Die Elektrode IV wurde bei diesen Versuchen so wenig angegriffen, dass ihre Anfressung dem blossen Auge kaum merklich war.

Die Daten dieser beiden Tabellen gestatten nun bereits, den frappanten Einfluss der Stromdichte durch den Vergleich mit den Zahlen von Haber und Grinberg zu erkennen. Diese Forscher finden, dass bei 16,5° bis 18,3° reines Platin in 30prozentiger Salzsäure bei einer anodischen Stromdichte von 2 Amp/qcm unangegriffen blieb. In 25prozentiger Salzsäure betrug der Angriff bei 48,1° bis 52,3° und derselben Stromdichte nur 0,6% der Theorie. Bei den hier beschriebenen Versuchen tritt hingegen unter analogen Bedingungen erheblicher Angriff zufolge der viel kleineren Stromdichte auf.

Indessen sind die Vergleichsbedingungen nicht so günstig, dass es nicht empfehlenswert geschienen hätte, noch einige eigene Vergleichsversuche bei höherer Stromdichte anzustellen. Dieselben sind in Tabelle III zusammengestellt.

Tabelle III.

Versuchs-nummer	Spez. Gew. der HCl	Konzentr. der HCl % HCl	Anzahl der Ampère-Stunden	Gewichtsänderung der Anoden in Gramm		Gewichtsänderung der Kathoden in Gramm		Gewichtsänderung beider Elektroden in Summa		Metall im Elektrolyten gefunden		In den Elektrolyten ging über Platin in Gramm pro Ampère-Stunde		In den Elektrolyten ging über Platin in % des Stromäquival. pro Ampère-Stunde		Temperatur ° C.	
				VIIa	VIIIa	VIIk	VIIIk	VII	VIII	VII	VIII	VII	VIII	VII	VIII		
13	1,165	32,49	4,066	— 0,0251	— 0,0031	+ 0,0011	— 0,0016	— 0,0240	— 0,0047	0,0236	0,0050	0,0058	0,00123	0,32	0,068	25	25
																konstant im Thermostat	
14	1,152	29,95	4,695	— 0,0068	— 0,0006	— 0,0015	— 0,0008	— 0,0083	— 0,0014	0,0083	0,0020	0,0018	0,0004	0,09	0,02	25	25
15	1,130	25,75	4,287	— 0,0004	— 0,0002	— 0,0017	— 0,0009	— 0,0021	— 0,0011	0,0021	0,0021	0,0005	0,0005	0,026	0,026	25	25

Die Stromdichte ist hier, bezogen auf einseitige Fläche, wie man sieht, dieselbe wie bei Haber und Grinberg, nämlich 1 Amp/qcm. Temperatur und Konzentration des Elektrolyten stimmen mit den Versuchen der Tabelle II und I überein. Es wurden hier nur Anoden aus reinem Platin (VIII) und aus technischem Platin (VII) benutzt, weil Platiniridium bei dieser Stromdichte bereits zu widerstandsfähig ist, um einen Angriff mit einiger Sicherheit verfolgen zu können.

Die Kathode war bei diesem Versuche nach Form, Material und Grösse jedesmal mit der Anode übereinstimmend. Der Metallgewinn des Elektrolyten setzte sich in diesen Fällen aus zwei Faktoren zusammen: aus dem anodisch gelösten Metall und aus dem von der Kathode weggestaubten, welches zufolge seiner feinen Verteilung in dem chlorhaltigen Elektrolyten während des Versuches in Lösung geht. Die Anoden und Kathoden wurden in diesen Fällen — was bei den grossen Anoden der Versuche in Tabelle I und II wegen des hohen Gewichtes nicht möglich gewesen war — vor und nach dem Versuch genau gewogen, und die aus der Lösung gefällte Menge des Metalls wurde mit der aus dieser Gewichtsdifferenz ermittelten Menge in befriedigender Uebereinstimmung gefunden. Zu bemerken ist, dass bei dem ersten Versuch dieser Tabelle, bei welchem anodisch relativ viel Platin gelöst wurde, nicht eine Gewichtsabnahme der Kathode, sondern eine schwache Gewichtszunahme derselben beobachtet wurde (a bedeutet Anode, k Kathode).

Die Versuche reihen sich denen von Haber und Grinberg sehr gut ein. Besonders auffallend war bei denselben folgende Erscheinung. Die Anoden wurden an den Ecken und Kanten so gut wie nicht, an den Flächenmitten lebhaft angegriffen. Die Kathoden erwiesen sich an den Ecken und Kanten lebhaft, in der Mitte schwach aufgelockert. Die Erscheinung ist ebenso prägnant für das Auge, wie einfach für das Verständnis. Die Auflockerung wird mit steigender, der anodische Angriff hingegen mit abnehmender Stromdichte begünstigt. So kommt es, dass die Ecken und Kanten — das sind die Stellen besonders hoher Stromdichte — an der Anode von dem chemischen Angriff verschont, an der Kathode von dem mechanischen Angriff besonders stark mitgenommen werden. Man könnte versucht sein, einen Fehlschluss aus diesem Sachverhalt abzuleiten, indem man sich vorstellt, es müsste danach allgemein an einer Platinfläche in Salzsäure dort der stärkste Angriff erfolgen, wo die Stromdichte am niedrigsten ist. Das wäre ein Irrtum. Wo die Stromdichte am grössten ist, ist es auch die Strommenge pro Zeiteinheit, und es kann vorkommen, dass um der wesentlich grösseren Elektrizitätsmenge willen der Angriff an den Stellen hoher Stromdichte der stärkere ist. Um dies deutlich zu machen, überlegen wir, wie es mit dem Angriff an zwei Stellen steht, an welchen die Stromdichte die Werte 1 und 10 hat. Gesetzt, der Angriff sei bei der gewählten Salzsäure für die zehnfache Stromdichte 1 % vom Stromäquivalent, für die einfache aber 2 % vom Stromäquivalent, so wird an der Stelle der zehnfachen Stromdichte ein fünfmal stärkerer Angriff erfolgen, als er an der Stelle der einfachen Stromdichte in derselben Zeit stattfindet. Ist aber der Angriff bei der zehnfachen Stromdichte 0,01 % vom Stromäquivalent, bei der einfachen aber wiederum 2 %, so wird an der Stelle der zehnfachen Stromdichte ein minimaler und eventuell nicht merklicher Angriff stattfinden, während an dem Punkte der einfachen Stromdichte schon energische Anfressung in derselben Zeit zu beobachten ist. Es kommt auf diese Weise ein überraschendes Experiment zu stande. Nimmt

man nämlich ein grosses Gefäss mit Salzsäure und senkt ein Elektrodenpaar aus Platin hinein, von welchem die eine Elektrode ein grosses Blech (5×7 cm), die andere ein kleines Blech (1×1 cm) darstellt, wählt man ferner die Stellung so, dass die Flächen im Abstand von etwa 1 cm einander parallel sind und die Flächenmitten in dieselbe auf beiden Flächen senkrechte Grade fallen, so hängt es nun ganz von der Salzsäurekonzentration ab, ob beim Stromdurchgang das grosse als Anode dienende Blech stärker in der Mitte und schwächer nach dem Rande zu oder umgekehrt angegriffen wird. Wählen wir die Salzsäure sehr konzentriert, nämlich mit 30% HCl oder darüber, so ist der Angriff in der Mitte stärker, benutzen wir Salzsäure von nur 22½% bis 25% HCl, so bleibt die Mitte blank, und ringsum beobachten wir den Angriff. Bei der Ausführung des Experimentes wurde die Stromstärke 1 Amp. benutzt, während die Rückseite der grossen oder beider Elektroden dem Stromzutritt durch ein mit Paraffin aufgekittetes Glimmerblatt oder durch einen warm aufgetragenen Guttapercha-Paraffinlack entzogen blieb. Die Elektroden müssen vor dem Versuch stets frisch poliert werden, damit man den Angriff gut sieht. Man beobachtet, nachdem der Strom etwa sechs Stunden gewirkt hat, in der besonders starken Salzsäure auf der Anode einen mittleren, stärker angegriffenen Fleck, welcher sich von der schwächer angegriffenen Gesamtfläche deutlich abhebt und beim Neupolieren der angegriffenen Elektrode, das auf der Drehbank mit Tuch und Putzpomade gut gelingt, schwerer wieder blank zu bekommen ist. Bei Benutzung der verdünnteren Salzsäure ist hingegen in der Mitte der Anode ein nahezu regelmässiger blanker Kreis zu sehen, während die ganze übrige Fläche der Anode schwach, aber deutlich angeätzt ist. Der Versuch wird bei Zimmertemperatur ausgeführt.

(Eingegangen: 14. März.)

ELEKTRISCH GEHEIZTE LABORATORIUMSÖFEN FÜR HOHE TEMPERATUREN.

Mitteilung aus dem Laboratorium von W. C. Heraeus, Hanau.

Ein bequemes Mittel zur Erzeugung von Temperaturen bis etwa 1500° C. in Röhren, kleineren Muffeln und sonstigen ähnlichen Hohlkörpern aus Porzellan bietet bekanntlich der elektrische Strom, wenn man ihn eine um diese Körper gelegte Spirale aus Platindraht durchlaufen lässt. Die bisherigen Erfahrungen mit elektrischen Oefen dieser Konstruktion haben indessen gezeigt, dass für Temperaturen über 1200° die Platinspirale nur von geringer Lebensdauer ist, wenn man nicht sehr dicken Draht verwendet. Ganz abgesehen aber von den sehr hohen Kosten, welche hierdurch verursacht werden, erfordert der Betrieb dann grosse Stromstärke bei niederer Spannung, während in der Regel gerade Strom von höherer Spannung bei beschränkter Ampèrezahl zur Verfügung steht.

Der Grund, weshalb Spiralen aus dünnen Platindrähten sehr schnell unbrauchbar werden, liegt wesentlich in drei Punkten. Einmal ist die Berührung der Heizspirale mit der Oberfläche des geheizten Körpers bei rundem Draht eine sehr unvollkommene, die Uebertragung der Wärme auf denselben demgemäss sehr unvorteilhaft; die Folge davon ist aber, dass die Heizspirale selbst immer eine erheblich höhere Temperatur hat, als der geheizte Körper. Um in dem Rohre eine bestimmte Temperatur zu haben, muss man den Platindraht beträchtlich über diese Temperatur erhitzen. Zweitens wird dadurch, dass der Draht an manchen Stellen anliegt, an anderen nicht, eine ungleichmässige Erwärmung desselben hervorgerufen, und da ferner drittens der Wärmeausgleich innerhalb des dünnen Drahtes ein sehr geringer ist, so entstehen lokale Ueberhitzungen, welche sich leicht über den Schmelzpunkt des Platins erheben; der Draht schmilzt durch.

Alle diese Nachteile lassen sich vermeiden, wenn man als Heizwiderstand statt Draht sehr dünnes Platinblech verwendet. Eine grosse Reihe von Versuchen, welche in meinem Laboratorium angestellt wurden, hat gezeigt, dass Platinfolie, von welcher ein Quadratdecimeter etwa 1,5 g wiegt, deren Stärke mithin 0,007 mm beträgt, für den vorliegenden Zweck am besten geeignet ist. Solche Folie ist dünn genug, um sich der

Oberfläche des beheizten Körpers innig anzuschmiegen und doch noch fest genug, um sich als Spirale in langen Streifen um Porzellanrohre und dergl. wickeln zu lassen. Dieses Umwickeln geschieht derart, dass zwischen den einzelnen Windungen ein Zwischenraum von nur etwa 1 mm unbelegt bleibt, dass also die Oberfläche des Körpers nahezu vollkommen bedeckt wird! Schaltet man ein derart bewickeltes Rohr von beispielsweise 25 mm Durchmesser und 2 mm Wandstärke in einen passenden Stromkreis ein, so bemerkt man zunächst keinerlei sichtbare Veränderung. Alle entwickelte Wärme wird infolge des festen Anliegens der Heizspirale direkt an das Rohr abgegeben. Nach kurzer Zeit beginnt dann das Rohr im Inneren allmählich erst dunkel-, dann heller rot zu werden, während die Platinspirale erst wesentlich später das gleiche Verhalten zeigt, und zwar auch dann, wenn man das Rohr in ein weiteres Rohr hineinsteckt und so den Einfluss des Helligkeitsunterschiedes zwischen innen und aussen eliminiert. Sehr bald beginnt natürlich auch die Folie zu glühen; sie wird aber selbst bei den höchsten Temperaturen nicht wesentlich heisser als der Innenraum des Porzellanrohres. Es wurde dieses in der Weise wiederholt konstatiert, dass mittels Thermoelement die Temperatur im Inneren des Rohres gemessen wurde und aus Stromstärke und Spannung — unter Berücksichtigung des vorher bestimmten Temperaturkoëffizienten der Folie und des Widerstandes derselben in kaltem Zustande — gleichzeitig die Temperatur der Folie berechnet wurde. Dieses Verhältnis wird etwas ungünstiger bei sehr weiten Rohren, ist aber auch hier noch sehr viel günstiger als bei Drahtwickelung.

Die Ueberlegenheit, welche die Folienwickelung gegenüber der Drahtbewickelung aufweist, macht sich nun in einer Reihe von Vorzügen der nach diesem neuen Verfahren hergestellten Oefen geltend. Dahin gehört die über die ganze Oberfläche der Rohre gleichmässig verteilte Erhitzung, die Möglichkeit, sehr hohe Temperaturen zu erzielen und das ausserordentlich schnelle Ansprechen beim Regulieren mittels Vorschaltwiderstandes. Ein Röhrenofen von etwa 25 mm Rohrweite lässt sich in etwa fünf Minuten auf 1400^0 bringen, ohne dass das Rohr Schaden dabei leidet; es konnten in einem solchen Temperaturen von über 1700^0 erreicht werden, ohne dass die Heizfolie durchgeschmolzen wäre. Ich will hier einschalten, dass es leider bisher kein Rohrmaterial giebt, welches dauernd bei Temperaturen über 1500^0 C. brauchbar ist. In der Marquardtschen Masse liefert die Königl. Porzellanmanufaktur in Berlin zwar ein Material, welches, abgesehen von einem nicht unerheblichen Nachschwinden bei Temperaturen über 1550^0, auch bei etwa 1700^0 noch temperaturbeständig ist; bei 1500 bis 1600^0 macht sich aber der Uebelstand geltend, dass das Rohr elektrisch leitend wird. Es tritt dann Elektrolyse zwischen den einzelnen Windungen der Platinfolie ein, durch welche das Rohr an der Kathodenseite der einzelnen Windungen angefressen und das Platin wahrscheinlich durch Aufnahme von Silicium spröde gemacht wird und schneller Zerstörung anheimfällt. Rohre aus geschmolzener Magnesia verhalten sich ganz ähnlich. Immerhin können die Oefen für kurze Zeit auch bei so hohen Temperaturen benutzt werden.

Was nun das vorerwähnte schnelle Ansprechen beim Regulieren betrifft, so sei dazu bemerkt, dass man durch Variierung des Vorschaltwiderstandes in beliebig schnellem Tempo die Temperatur des Ofens auf- und abwärts führen kann, fast momentan zeigt das Pyrometer die dem stärkeren oder schwächeren Strom entsprechende Temperatur an.

Ein fernerer, sehr ins Gewicht fallender Vorzug der Folienbewickelung ist deren verhältnismässig geringer Anschaffungswert. Da ein Quadratdecimeter der Folie nur 1,5 g wiegt, so bedarf man beispielsweise für ein Rohr von 25 mm äusserem Durchmesser und 250 mm bewickelter Länge nur etwa 3 g Platin, wozu für die Stromzuführung noch 1 bis 2 g kommen. Eine einigermaassen brauchbare Drahtbewickelung erfordert etwa das Sechsfache an Gewicht.

Die Folienbewickelung lässt sich für jede beliebige Spannung allein durch Variieren der Breite der Folie bei gleichbleibender Stärke einrichten. Die Oberfläche des beheizten Körpers giebt für alle Fälle die Menge der nötigen Folie an. Rohre von einigen Millimetern Durchmesser und einigen Centimetern Länge bis zu fast beliebigen Dimensionen in Weite und Länge können zur elektrischen Beheizung nach diesem System eingerichtet werden. Nach den bisherigen Er-

fahrungen zeigt sich die Folienbewickelung bei normaler Beanspruchung durchaus dauerhaft. Eine notwendig werdende neue Bewickelung erfordert nur geringen Kostenaufwand.

Was die äussere Montierung der Oefen betrifft, so ist dieselbe bei Röhrenöfen die folgende. Das bewickelte Porzellanrohr wird in ein etwas weiteres Chamotterohr eingesteckt, indem es durch zwei aufgesteckte Chamotteringe in dessen Mitte gehalten wird. Dieses Chamotterohr steckt in einem weiteren Eisenrohr. Der Zwischenraum zwischen beiden letzteren ist mit einem Wärmeschutzmittel ausgefüllt.

Die Vorzüge dieser elektrischen Röhrenöfen fasse ich nochmals kurz dahin zusammen:

Sie lassen sich durch Variierung des Vorschaltwiderstandes auf jeden gewünschten Temperaturgrad bringen. Ohne jede Einschränkung können sie bis zu Temperaturen von etwa 1500° C. benutzt werden, mit den oben erwähnten Einschränkungen eventuell auch bis etwa 1700° C. Jede gewünschte Temperatur lässt sich beliebig lange erhalten. Die Temperatur lässt sich mit Hilfe des Holborn & Wienschen Pyrometers genau messen.

Je nach der Form und Dimension der Oefen sind längere oder grössere Teile in dem Rohrinnern so gleichmässig heiss, dass die Temperaturunterschiede in demselben nur wenige Grade betragen.

Man kann in diesen Oefen mit Leichtigkeit die Luft durch ein anderes Gas ersetzen, also beispielsweise Reaktionen im Stickstoff- oder Wasserstoffstrom ausführen [1]).

Wenn man keine Messung der Temperatur vornehmen will, kann man dieselbe stets annähernd aus der Veränderung des Widerstandes der Heizspirale berechnen, da, wie eingangs erwähnt, die so berechnete Temperatur der Heizspirale nicht wesentlich von der Innentemperatur des Ofens verschieden ist.

Alle diese Eigenschaften scheinen eine weitgehende Verwendung der elektrischen Oefen in wissenschaftlichen Laboratorien, eventuell sogar auch eine solche für manche technische Zwecke in Aussicht zu stellen.

1) Siehe W. C. Heraeus: Der Schmelzpunkt von Mangan, Zeitschr. f. Elektroch. **8** (1902), Nr. 14.

(Eingegangen: 26. März.)

ÜBER DIREKTE VEREINIGUNG VON CHLOR MIT KOHLENSTOFF.

Von *Richard Lorenz.*

Herr W. von Bolton bemerkt in seiner ausgezeichneten Untersuchung über die direkte Vereinigung von Chlor mit Kohlenstoff, indem er sich hierbei an Moissan anlehnt, dass eine direkte Vereinigung von Chlor mit Kohlenstoff bisher nicht beobachtet worden sei. Ich möchte mir daher erlauben, auf die Thatsache hinzuweisen, dass ich auf diese direkte Vereinigung bereits im Jahre 1888 hingewiesen habe. Ich habe dieselbe seiner Zeit als eine Fehlerquelle bei der sogen. Wöhlerschen Methode der Kohlenstoffbestimmung im Stahl erkannt [1]).

Bei dieser Methode wird die Stahlsorte im Chlorstrome erhitzt, wobei Eisenchlorid verflüchtigt wird, während der Kohlenstoffgehalt als äusserst feines, lockeres Pulver zurückbleibt, das gewogen oder durch Verbrennung mit Sauerstoff weiter bestimmt wird. Es konnte gezeigt werden, dass dieser äusserst fein verteilte Kohlenstoff in der Glühhitze sich mit Chlor verband. Ferner habe ich auf die direkte Vereinigung von Chlor mit Kohlenstoff aufmerksam gemacht bei der Darstellung von Bortrichlorid nach der Methode von Oerstedt durch Ueberleiten von Chlor über ein Gemisch von Borsäureanhydrid und Kohle [1]).

Hierbei erhielt ich einen weissen, in langen Haaren krystallisierenden Chlorkohlenstoff, den ich nach dem Schmelzpunkte für Hexachlorbenzol hielt. Eine Analyse konnte der geringen Mengen wegen nicht ausgeführt werden. Doch wurde der Versuch wiederholt ausgeführt, und man überzeugte sich, dass die organische Substanz nicht etwa ihren Ursprung aus Verunreinigungen der angewandten Kohle hatte. Auch Häusser-

1) Zeitschr. f. angew. Chemie **1893**, 313 ff.

1) Annalen der Chemie **247**, 226 (1888).

mann hat bereits auf die direkte Vereinigung von Chlor und Kohlenstoff hingewiesen. Ferner sei hier bemerkt, dass man auch bei der Elektrolyse von geschmolzenen Halogenverbindungen bei genügend hohen Temperaturen und Stromdichten die Bildung von Kohlenstoffchloriden durch direkte Vereinigung bemerken kann. Moissan und W. von Bolton sind also im Irrtume, wenn sie meinen, es sei bisher als unmöglich bekannt gewesen, dass sich Kohlenstoff und Chlor direkt vereinigt.

Ferner sei mir noch die Bemerkung gestattet, dass, soviel ich weiss, die Beobachtung, dass Chlor und Kohle sich im Lichtbogen zu Kohlenstoffchloriden vereinigen, in der elektrochemischen Praxis schon seit längerer Zeit bekannt sein dürfte und wohl auch schon angewendet ist. Doch sind meine Informationen in dieser Richtung nicht sicher.

Zürich, März 1902.

(Eingegangen: 26. März.)

LITTERATURÜBERSICHT.

(B. f.) = Besprechung folgt.

Wissenschaftliche Elektrochemie.

Electric. World and Engin. **39**, 439. C. Hering. Electrolytic conduction without electrodes. (B. f.) Vortrag vor der Versammlung des American Institute of Electrical Engineers.

ib. C. Hering. Point of cut-off in a battery discharge. Vortrag wie oben. (B. f.)

ib. C. Hering. Liquid potentiometer; determining electrolytic resistanse with direct current instruments. Vortrag wie oben. (B. f.)

ib. und Electrical Rev. **40**, 363—364. W. R. Whitney. Colloïds. Vortrag wie oben. (B. f.)

Electric. World and Engin. **39**, 441. C. T. Porter. The English Versus the Metric System. Man geht neuerdings endlich in Amerika ernstlich mit dem Gedanken um, das alte englische Maasssystem mit seinen Meilen, Ellen, Zoll, Fuss, Knoten, hands u. s. w. zu verlassen und sich dem europäisch-kontinentalen metrischen Maasssystem anzuschliessen. Ueber das Für und Wider ist in letzter Zeit viel geschrieben worden. Es giebt allen Ernstes Gegner gegen die Bill, die zur Zeit dem Kongress vorliegt. Zu den Gegnern gehört auch der Verf. Leider müssen wir uns versagen, seine deplacierten Gründe des näheren zu betrachten. Recht bezeichnend ist aber folgender Satz: „Einheitlichkeit! Alles soll der Einheitlichkeit geopfert werden. Ich weiss nicht, warum die Einheitlichkeit gerade für uns konsequent sein soll, warum nicht für andere Nationen, warum gerade wir unsere unschätzbaren Güter opfern sollen. Lasst andere Nationen zu uns kommen, sie können nur dadurch gewinnen!" Sic! Um Missverständnissen vorzubeugen, sei bemerkt, dass sich die Electrical World den Ansichten des Verf. nicht anschliesst.

Electric. Rev. **40**, 331—332. Porter. The English Versus the Metric System. Dasselbe wie in obengenannter Arbeit.

Revue générale de chimie pure et appl. **5**, 105—108. A. Minet. Théories modernes de l'Electrochimie. Fortsetzung soll folgen.

Comptes rendus **134**, 503—507. H. Moissan et W. Dilthey. Recherches sur le siliciure de calcium $CaSi_2$. (B. f.)

Comptes rendus **134**, 527. L. Poincaré. Sur l'emploi de l'électromètre capillaire pour la mesure des différences de potential vraies au contact des amalgames et des électrolytes. Verf. bemerkt, dass er bereits 1891 ein Kapillarelektrometer beschrieben habe, mit dem er Potentialdifferenzen zwischen Amalgamen und Elektrolyten gemessen habe. Besonders hebt er folgende Beobachtung hervor: „Bemerkenswerte Eigenschaften, welche ich an Zinnamalgam bei Gegenwart von Schwefelsäure beobachtet habe. Für dieses Amalgam ist der Wert der elektromotorischen Kraft, welche der Kapillarkonstante ihr Maximum erteilt, Null bei gewöhnlicher Temperatur; es folgt daraus, dass, wenn man ein Kapillarelektrometer mit diesem Amalgam konstruiert, man ein Instrument erhält, dessen Angaben unabhängig vom Vorzeichen der elektromotorischen Kraft sind."
H. D.

Elektrotechnischer Verein Hannover. Sitzung vom 18. Februar. Rosenberg. Einwirkung des elektrischen Stromes auf betäubte Tiere und auf das Wachstum der Pflanzen. Ströme von Spannungen, die sonst unbedingt tötlich wirken, schaden den in Narkose befindlichen Tieren nicht nur nicht, sondern erwecken sie wieder zum Bewusstsein. Der gute Einfluss elektrischer Ströme auf das Pflanzenwachstum ist nur der Flucht des schädlichen Gewürms aus dem vom Strome durchflossenen Erdreich zuzuschreiben (vergl. S. 51), eine Beobachtung, die mehrfach bei Erdschlüssen von Strassenbahnmasten bestätigt ist.
H. D.

Zeitschr. f. anorg. Chemie **29**, 177—295 (1902). G. W. A. Kahlbaum, K. Roth und P. Siedler. Ueber Metalldestillation und über destillierte Metalle. (B. f.)

ib. **29**, 365—371 (1902). L. Spiegel. Ueber Neutralaffinitäten. (B. f.)

ib. **30**, 1—17 (1902). V. Czepinski. Einige Messungen an Gasketten. (B. f.)

ib. **30**, 18—85 (1902). J. Egli. Studien zur Theorie der elektrolytischen Kupfergewinnungsmethoden. (B. f.)

ib. **30**, 86—112 (1902). N. S. Kurnakow und N. A. Puschin. Ueber die Thalliumlegierungen. Es wurden die Schmelzpunkte verschiedener Thalliumlegierungen in ihrer Abhängigkeit von der Zusammensetzung bestimmt und so die dystektischen und eutektischen Legierungen und die Uebergangspunkte bestimmt und besprochen. Thallium bildet mit den Alkalimetallen, gleich seinen Analogen in der elften Horizontalreihe des periodischen Systems, *Hg*, *Pb*, *Bi*, eine Reihe von Verbindungen, in denen die Eigenschaften der Komponenten wesentliche Aenderungen erleiden. So ergaben sich besonders die Verbindungen KTl, $NaTl$, K_2Tl, Na_2Tl. Vergleicht man die typischen Verbindungen, die dem Schmelzpunktsmaximum entsprechen, so ergiebt sich die Reihe

$$NaHg_2,\ NaTl,\ Na_2Pb,\ Na_3Bi.$$

Dem Quecksilber gegenüber verhält sich das Thallium wie ein Alkalimetall, indem es die wohlcharakterisierte Verbindung Hg_2Tl bildet, die sich in einem zwischen zwei eutektischen Punkten liegenden Maximum verrät. Bemerkenswert ist die Quecksilberthalliumlegierung mit 8,34 Atomprozenten Thallium. Sie schmilzt bei —60°, dem tiefsten bisher an Metallen beobachteten Schmelzpunkt. H. D.

ib. **29**, 305—325. E. Baur. Die Stickstoff-Wasserstoffkette. (B. f.)

ib. **29**, 459—463. K. Drucker. Zur Frage der Auflösungsgeschwindigkeit. (B. f.)

ib. **29**, 396—458. C. Fredenhagen. Zur Theorie der Oxydations- und Reduktionsketten. (B. f.)

ib. **29**, 371—395. P. Walden. Ueber anorganische Lösungs- und Ionisierungsmittel. (B. f.)

Lieb. Ann. d. Chemie **320**, 99—121. D. Vorländer. Ueber die Natur der Radikale. (B. f.)

Amer. Chem. Journ. **27**, 105—117. J. Locke. Elektroaffinität als Basis für die Systematisierung anorganischer Verbindungen. (B. f.)

Centralbl. f. Akkumul.-, Elem.- u. Akkumob.-Kunde **3**, 68—69. W. Jaeger. Die Theorie des Bleiakkumulators vom Standpunkte der physikalischen Chemie nach F. Dolezalek. Fortsetzung soll folgen.

Inaugur.-Dissert. Bonn 1902. P. Eversheim. Bestimmung der Leitfähigkeit und Dielektrizitätskonstanten von Lösungsmitteln und deren Lösungen in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur bis über den kritischen Punkt. (B. f.)

Gaz. chim. ital. **32**, I. G. Bruni. Sulle proprietà dell' ipoazotide come solvente. (B. f.)

Electrician **48**, 855—857. J. Stark. Ionisation of gases by ionic shock. Auszug aus der Arbeit Starks in Wied. Ann. 417—439.

Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **35**, 1106—1110 (1902). H. Moissan und W. Dilthey. Ueber das Calciumsilicid $CaSi_2$. (B. f.)

ib. **35**, 1201—1212 (1902). A. Baeyer und V. Villiger. Ueber die basischen Eigenschaften des Sauerstoffes. III. Mitteilung. (B. f.)

Zeitschr. f. physik. Chemie **40**, 84—108 (1902). R. Abegg und H. Riesenfeld. Ueber das Lösungsvermögen von Salzlösungen für Ammoniak nach Messungen seines Partialdruckes. I. (B. f.)

Journ. of the Soc. of chem. Industr. **21**, 302—312. J. T. Conroy. Catalysis and its applications.

Technische Elektrochemie.

Oberrhein. Bezirksverein des Vereins deutscher Chemiker vom 14. Dezember 1901. M. Buchner. Entwicklung und technische Bedeutung der elektrolytischen Chlor- und Alkali-Industrie.

Electric. World and Engin. **39**, 438. Electric Rev. **40**, 359—363. B. Jacobs. The electric furnace in industrial Chemistry. Vortrag vom 28. Februar vor der Versammlung des American Institute of Electrical Engineers. (B. f.)

ib. N. S. Keith. Electric recovery of copper from low-grade ores. Vortrag wie oben. (B. f.)

ib. S. Sheldon. The electro-chemical industries. Vortrag wie oben. Eine Uebersicht über den heutigen Stand der elektrochemischen Industrie. Abgesehen von der Akkumulatoren- und galvanotechnischen Industrie sind etwa 200000 PS für die elektrochemische Industrie in Thätigkeit, 90% davon sind Wasserkräfte. Die Preise für das Pferdekraftjahr schwanken zwischen 20 und 200 Mk. Beim Niagara kostete es 70, in Buffalo etwa 120 Mk. Verf. behandelt die verschiedenen Industrieen dann im einzelnen. Zunächst wird die elektrolytische Fällung von Gold, Silber, Nickel, Messing und Raffinatkupfer, dann die Gold- und Silberscheidung und die Nickel- und Goldextraktion besprochen. Unter den anorganischen Verbindungen werden die Prozesse der Darstellung von Alkali, Bleichlaugen, Natrium, Aluminium, Blei, Kalium, Ozon und Salpetersäure behandelt, unter den organischen Stoffen die elektrolytische Gewinnung von Jodoform, Bromoform, Kampfer, Vanilin und künstlichem Gummi, unter den Ofenprodukten Calciumcarbid, Karborundum, Graphit, Baryumhydrat, Baryumcyanid, Phosphor, Corund und Silicide, und schliesslich noch die Akkumulatoren, Gleichrichter und Unterbrecher.

Engin. and Min. Journal **73**, 310. F. A. J. Fitzgerald. Artificial Graphit. (B. f.)

The Electrician **48**, 807. Electrolytic Soda and Bleach Works at Middlewich. Kurze Beschreibungen mit mehreren Abbildungen. Da dem-

nächst eine eingehendere Beschreibung mit Photographieen in dieser Zeitschrift erscheinen wird, kann die Besprechung des Artikels unterbleiben.

Engineering **73**, 352—353. Electrolytic Production of Alkali. Beschreibung der Anlage in Middlewich. Siehe vorige Arbeit.

L'Électricien **22**, 170—172. A. Giron. Les entreprises électrochimiques aux États-Unies. Besprechung der Arbeit von F. Krull (siehe diese Zeitschrift, Litteraturübersicht, S. 134).

Centralbl. f. Akkumul.-, Elem.- u. Akkumob.-Kunde **3**, 65—68. A. Pfaff. Die Entwicklung der Akkumulatorentechnik.

La Energia eléctrica **5**, 107—108. E. Semprún. Accumulador eléctrico „Aluminio-carbón", un invento español. Der Militärarzt Semprún hat vor zwei Jahren einen Aluminium-Kohlenakkumulator erfunden, dessen Hauptvorteile in dem geringen Gewicht und der Unmöglichkeit inneren Kurzschlusses bestehen. In vorliegender Arbeit werden einige Einzelheiten über die Wirksamkeit gegeben, leider aber nicht über die Zusammensetzung des Akkumulators und die chemischen Vorgänge in demselben. Die Platten des Akkumulators bestehen aus Aluminium, mit einer besonderen Paste überzogen. Ein Modell des Akkumulators mit 13 Platten von 3042 qcm Gesamtoberfläche wiegt 6,39 kg, während ein gewöhnlicher Blei-Akkumulator mit 13 Platten und 2619 qcm Oberfläche mindestens 15 kg wiegt. Der Nutzeffekt des neuen Akkumulators ist 85%. Maximalladung ist 7 Amp. pro Kilogramm Gewicht der Gesamtplatte, 18 Amp. pro Kilogramm der positiven Platten. Die Entladung ergiebt 1,75 bis 2,25 Volt. Als Kapazität wird angegeben 41 Amp. pro Kilogramm der positiven Platten und 44 Watt pro Kilogramm Gesamtgewicht (Ampère-, resp. Wattstunden?). Jedes Kilogramm der positiven Platten liefert bei normalem Betrieb 0,104 PS. Die Platten sind so konstruiert, dass Ausfallen der Masse und Kurzschluss ausgeschlossen sind. Der untersuchte Akkumulator hatte bereits eine vierjährige Thätigkeit hinter sich, doch muss jährlich der Elektrolyt erneuert werden. Der Preis eines Akkumulators von 13 Platten, à 150 qcm, beträgt etwa 20 Pesetas (= 16 Mk.). Zur Auswertung der Erfindung hat sich eine Gesellschaft gebildet. H. D.

The Electrician **48**, 810—811, 852—855. Electric Shocks. Trotter zeigte in einem Vortrag vor dem Instit. of Electr.-Engineers durch Versuche, die er an seinem eigenen Körper machte, dass 500 Volt eine für Menschen durchaus harmlose Spannung sei. Im Verlauf einer lebhaften Besprechung dieser Versuche haben eine Reihe anderer Personen sich zu gleichartigen Versuchen hergegeben, und ist gezeigt worden, dass die Furcht vor der bei Strassenbahnen und Lichtleitungen üblichen Spannung durchaus unbegründet ist. Die Diskussion brachte sehr viel interessantes Material. Es wäre wohl für die elektrochemische Industrie von Interesse, ob sich die Ungefährlichkeit von 500 Volt Gleichstrom bestätigt. Ref. kann zur Beantwortung dieser Frage mitteilen, dass er von 500 Volt langsamen Wechselstroms sich zwar tüchtig durchgeschüttelt fühlte, dass er aber nach Beendigung des unfreiwilligen Versuches sich durchaus nicht schlecht befand. Anderseits sind aber schon mit 110 Volt Wechselstrom Todesfälle vorgekommen.

H. D.

ib. 868—871. B. Blount. Electric furnaces. Fortsetzung angekündigt.

Electric. World and Engin. **39**, 476, 477 (1902). P. Ulke. Refining and Electro-deposition of Nickel. (B. f.)

Lieb. Ann. d. Chemie **320**, 231—269. W. Muthmann, H. Hofer, L. Weiss. Ueber die Darstellung der Metalle der Cerogruppe durch Schmelzelektrolyse. (B. f.)

Journ. Frankl. Inst. **153**, 65—75. J. B. Darling. Manufacture and uses of metallic Sodium (s. S. 180).

ib. 61—63. Darlings electrolytic production of metalls and nitric acid from fused nitrats.

Journ. of Amer. chem. Soc. **81**, **82**, 14—17. S. A. Tucker und H. R. Moody. The production of hitherto unknown metallic Borides. Verf. erhielten im elektrischen Ofen das Zirconiumborid Zr_3B_4, Chromborid CrB, Wolframborid WB_2, Molybdänborid Mo_3B_4.

H. D.

Dingl. Polyt. Journ. **317**, 96—99. Swan. Die elektrochemische Industrie in Europa. Vergleiche diese Zeitschrift **7**, 943, 947.

Electrical Review **40**, 332—337. Elektrochemistry and Electrometallurgie. A Symposium before the American Institute of Electrical Engineers. Die auf S. 204 und 205 erwähnten Arbeiten von Sheldon, Jacobs, Keith, Hering, Whitney und Steinmetz. (B. f.)

Berg- und Hüttenm. Zeit. **61**, 152. Es wird über einen Vortrag von Geh. Bergrat Dr. Schultz in Bochum berichtet, nach welchem der Kohlenreichtum im Ruhrkohlengebiete bis zu einer Tiefe von 700 m etwa 11 Milliarden Tonnen, von 700 bis 1000 m 18,3 Milliarden, zwischen 1000 und 1500 m 25 Milliarden und in einer Tiefe von über 1500 m noch 75 Milliarden Tonnen Kohlen beträgt, zusammen also etwa 130 Milliarden Tonnen. Würde die Jahresproduktion konstant bleiben, d. h. 60 Millionen Tonnen, so würden wir noch etwa 2000 Jahre reichen. Der Hauptreichtum liegt mehr nach Norden, der Lippe zu. H. D.

BUNSEN-GESELLSCHAFT?

Folgender, die Namensänderung betreffender und an Herrn Professor Ostwald gerichteter Brief von Professor Haber-Karlsruhe wurde uns zur Veröffentlichung übersandt.

„Sie haben in der Zeitschrift für Elektrochemie zur Meinungsäusserung über Ihren Vorschlag zur Namensänderung unserer Gesellschaft eingeladen. Gestatten Sie mir, daraufhin Ihnen zu sagen, dass ich den Namen Bunsen-Gesellschaft für einen sehr glücklichen halte.

Es ist meines Erachtens die schönste Aufgabe unserer Gesellschaft, dafür zu sorgen, dass die in den letzten Dezennien gewonnenen grundlegenden Einsichten physiko-chemischer Natur sich ausbreiten und für die praktische Chemie nutzbar werden. Niemand aber kann für die Art, wie man eine physiko-chemische Einsicht zu chemischen Erfolgen verwendet, vorbildlicher sein als Robert Bunsen. Indem die Gesellschaft seinen Namen zu dem ihrigen macht, giebt sie zu erkennen, dass sie nicht nur die Spezialgebiete elektrochemischer und physikalisch-chemischer Forschung pflegen will, sondern dass ihr jeder willkommen ist, der sich mit anorganischen Dingen auf dem Boden physikalisch-chemischen Verständnisses beschäftigt. Die Gebiete der analytischen Chemie, der anorganisch-präparativen Chemie und der physikalischen Chemie gehören meines Erachtens innig zusammen, und ihre Vertreter sind in einer Weise aufeinander angewiesen, die es höchst wertvoll macht, wenn ein grosser Mittelpunkt der Interessen in unserer Gesellschaft geschaffen wird. Dass niemand diese Gebiete besser vereinigt hat als Bunsen, macht den Namen Bunsen-Gesellschaft zu einem besonders glücklichen.

Die in neuerer Zeit aufgetretene Meinung, dass zwischen anorganischer und physikalischer Chemie eine Gegensätzlichkeit besteht, halte ich für ein Missverständnis, das um so rascher vorübergehen wird, je näher die Vertreter beider Richtungen sich im Arbeitskreise einer gemeinsamen Bunsen-Gesellschaft berühren. Dass dieses Missverständnis aufgekommen ist, stammt wohl nur daher, dass von den drei innig verschwisterten Arbeitskreisen der physikalisch-chemische in einem mächtigen Aufschwung sich ausgebreitet hat und mit der Fülle neuer Ideen und Thatsachen die beiden anderen vorübergehend in den Schatten stellt. Das wird sich meines Erachtens mit der Zeit von selbst wandeln, denn das hängt schliesslich an den Persönlichkeiten. Bleiben aber wird der fruchtbare und innige Zusammenhang der drei Gebiete, der sich in der Bunsen-Gesellschaft nach meiner Auffassung naturgemäss verkörpert.

Schliesslich möchte ich noch aussprechen, dass mir der Name Bunsen-Gesellschaft auch noch um dessentwillen wertvoll ist, was er ausschliesst. Die organisch-synthetische Richtung umfasst er nicht. Neben der organisch-chemischen Synthese, dem gemeinsamen Gebiete der analytischen, organisch-präparativen und physikalisch-chemischen Forschung einen besseren und breiteren Platz zu gewinnen, halte ich für eine Aufgabe, welche für die Entwicklung unseres technischen wie unseres Unterrichtswesens gleich bedeutsam ist und unter keiner glücklicheren Fahne, als im Namen Bunsen angestrebt werden kann."

PATENTAUSZÜGE.

Auszüge aus den in dieser Zeitschrift noch nicht besprochenen amerikanischen Patentschriften des Jahres 1901.

Merry und Noble. Elektrolytische Zelle, Nr. 675749, zur Chloralkalizersetzung. Die Anode befindet sich innerhalb eines etwas konischen — oben weiteren, unten engeren, hochporösen, unten offenen Diaphragmas, in welches von unten her frische Lösung einströmt. In einiger Entfernung von dem ersten ein zweites, das eigentliche Diaphragma, welches seinerseits von der Kathode umschlossen ist; das Ganze in einem grösseren Bottich.

Teter und Heany, Elektrisches Wasserfilter. Nr. 675802. Filtrierapparat, in welchem das Wasser nach Passage durch ein Filter zwei nahe einander gegenüberstehende, perforierte Metallplatten durchstreicht, welche als Elektroden in einen Stromkreis geschaltet sind.

Younk, Verfahren und Apparat zur elektrolytischen Erzeugung von Bleiweiss. Nr. 675460. Anode: Bleiplatte, verbunden mit einer unlöslichen Hilfsanode, Elektrolyt: Alkalische Lösung von Oxalaten, oder Alkalioxalatlösung, oder eine andere, bei der Elektrolyse Kohlensäure liefernde Lösung.

Chaplin und Hallovan, Verfahren und Apparat zur elektrolytischen Darstellung von Bleiweiss. Nr. 675555. Blei wird als Anode in Natriumnitratlösung bei Gegenwart von Kochsalz in Bleichlorid verwandelt, dieses in Oxychlorid übergeführt und letzteres mit Kohlensäure behandelt.

Tibbits, Elektrolytisches Verfahren zur Gewinnung von Bleisalzen. Nr. 675455. Zur Erzeugung gefärbten Bleiweisses wird kupferhaltiges Blei in Alkali als Anode gelöst und währenddem Kohlensäure in den Elektrolyten eingeleitet.

Buckley, Akkumulator. Nr. 675586 bis 675588. Konstruktive Neuerungen für den Zusammenbau von Hochspannungsbatterieen. Zwischen den Elektroden einer Zelle granulierte Kohle.

Menges, Akkumulator, Nr. 675784, mit porösem, elastischem, cylinderförmigem Diaphragma und, dasselbe innen und aussen umschliessenden, cylinderförmigen Elektroden.

Hough, Akkumulator. Nr. 675600. Konstruktion nach Art der Tribelhorn-Akkumulatoren.

Seddon, Primärbatterie-Elektrode. Nr. 676291. Von einem Bleirahmen zu einem Ganzen zusammengehaltene Kohlenstäbe.

Miller, Maschine zur Fabrikation von Akkumulatorenplatten. Nr. 676333. Bleiplatten werden

auf beiden Seiten gleichzeitig durch Pressen mit geeigneten Matrizen bearbeitet.

Endruweit, Endloses Metallpapier. Nr. 676357. Vergl. diese Zeitschr. **8**, 99.

Apple, Akkumulator. Nr. 675918. Konstruktive Neuerungen im Zusammenbau von Zellen.

Rathenau, Verfahren zur gleichzeitigen Erzeugung von Calciumcarbid und Eisensilicid, Nr. 676514, durch Erhitzen eines Gemenges von kieselsäurehaltigem Kalk, Anthracit und Eisen.

Cowles, Elektrischer Ofen. Nr. 676575. Kühlvorrichtung für die Verbindungsstelle zwischen Elektrode und Stromzuführung.

— Elektrischer Schmelzprozess und Apparat zur Reduktion von Natriumverbindungen. Nr. 676576 und 676577. Natriumaluminat wird mit granulierter Kohle, einem flüchtigen und einem nicht flüchtigen Metall gemengt, und das Gemenge in einem elektrischen Ofen besonderer Konstruktion erhitzt. Natrium destilliert gemeinsam mit dem flüchtigen Metall, das reduzierte Aluminium legiert sich mit dem nicht flüchtigen Metall. Vergl. w. o. Patent Nr. 675761.

Abbey und Altmos, Akkumulator. Nr. 676524. Ein Bleiblech wird gewellt und sodann in Zickzackform zusammengefalzt. Die zwischen den einzelnen horizontalen Blechlagen verbleibenden Zwischenräume werden mit aktiver Masse gefüllt.

Hall, Verfahren zur Reinigung von Bauxit. Nr. 677207 bis 677209. A. Bauxit wird mit Kohle, eventuell unter Zusatz eines sich mit dem Aluminium legierenden Metalles im elektrischen Ofen geschmolzen, wobei sich das Silicium mit dem Eisen legiert. Die Legierung trennt sich von der darüber befindlichen, restierenden, reinen Thonerde. B. Bauxit wird mit einer geeigneten Aluminiumlegierung geschmolzen, wobei das Aluminium die die Thonerde verunreinigenden Metalloxyde reduziert und das vorher mit ihm legierte Metall sich mit den reduzierten Metallen legiert. — Das so erhaltene Aluminiumoxyd ist von Thonerde verschieden, reduziert, frisch bereitet, Permanganat und enthält mehr Aluminium, als Al_2O_3 entspricht.

Madden, Akkumulator und Maschine zu seiner Fabrikation. Nr. 677244 und 677245. Vergl. C. f. A. u. Ek. **2**, 232.

Kessler, Verfahren zur Extraktion von Kupfer aus Erzen oder Tailings. Nr. 677089. Mit einer schwach kupferhaltigen, ammoniakalischen Lösung werden die Erze extrahiert, das Kupfer aus der Lösung zur Hälfte elektrolytisch ausgefällt und die Lösung zur Extraktion frischen Erzes benutzt. Dann wird die ganze Kupfermenge elektrolytisch ausgefällt und mit dem reinen wässrigen Ammoniak die noch schwach kupferhaltigen Erzrückstände aus der ersten Operation ganz von Kupfer befreit u. s. f.

Jone, Elektrische Energie aus Kohle. Nr. 667226. A. Bleisulfat wird durch Kohle zu Blei und schwefliger Säure reduziert; die letztere dient zur Reduktion von Eisenchlorid zu Eisenchlorür, wobei also die schweflige in Schwefelsäure übergeht. Das Eisenchlorür wird mit einem Oxydationsmittel zu einer stromliefernden Oxydationskette kombiniert und das Blei in einer anderen galvanischen Kombination in Bleichlorid verwandelt. Das Bleichlorid wird durch die erstgewonnene Schwefelsäure in Bleisulfat zurückverwandelt u. s. f. B. Ein Metallsulfat wird durch Kohle zu Metall und schwefliger Säure reduziert, durch letztere Ferri- in Ferrochlorid verwandelt, aus dessen Lösung und Salpetersäure unter Zwischenschaltung einer Lage Schwefelsäure eine Oxydationskette gebildet. Das zuerst gewonnene Metall wird mit einem elektronegativeren Metall zu einer galvanischen Kombination verwandt und also auf diese Weise die chemische Energie der Kohle in elektrische umgewandelt.

Erdy, Elektrischer Ofen. Nr. 677070. Ein vertikaler Kohlestab ist in geringer Entfernung von einem Rohr aus feuerbeständigem Material umgeben, welches erst in der Gluthitze zum Leiter (zweiter Klasse) wird. Die mit den Polen der Stromquelle verbundenen Enden des Kohlestabes sind gekühlt.

Koller, Elektrischer Ofen. Nr. 676985. Vergl. Jahrbuch der Elektrochemie **7**, 518.

1. Juli bis 31. Dezember 1901.

Brewer, Zinkelektrode für galvanische Batterieen. Nr. 677633. Aus zwei Teilen zusammengesetzter Zinkstab; die Stelle, an welcher die Enden der Teile zusammengeschraubt sind, ist mit einer Hülle aus isolierendem Material umgeben.

Contardo, Elektrischer Lichtbogenofen. Nr. 677439. Durch Wasser gekühlte Vorrichtung zur Erhaltung guten Kontaktes zwischen Kohle-Elektrode und Stromzuführung.

Lemp undKödding, Apparat zur Reinigung von Flüssigkeiten durch Elektrolyse (Nr. 677578), besonderer Konstruktion, in welchem Flüssigkeiten durch Filtration gereinigt und sodann zwischen Elektroden der Wirkung eines elektrischen Stromes ausgesetzt werden können.

Krauss und Wach (Höchster Farbwerke), Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid (Nr. 677670), mit Hilfe von Kontaktsubstanzen, darin bestehend, dass man in den die Kontaktmasse enthaltenden Raum ein heisses Gemisch von schwefliger Säure und Luft, und an anderer Stelle in denselben Raum ein kaltes ebensolches Gemisch einführt, worauf die neue Mischung durch eine neue Menge Kontaktmaterial geleitet wird u. s. f.

Pauli und Krauss (Höchster Farbwerke), Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid. Nr. 677692. Das heisse SO_2-Luftgemisch wird durch die Kontaktsubstanz geleitet und die in dem gebildeten Anhydrid aufgespeicherte Reaktionswärme zur Vorwärmung frischer Gasmischung benutzt.

Van Denbergh, Verfahren zur Darstellung von Alkalisilikaten. Nr. 677906. Ein Alkalichlorid (3 Teile) und Kieselsäure (1 Teil) wird bei Gegenwart von Sauerstoff erhitzt und elektrolysiert, wobei die Masse geschmolzen wird, Chlor entweicht und Alkalisilikat zurückbleibt.
Reaktion: $4 NaCl + SiO_2 + O_2 = SiO_2Na_4 + 2Cl_2$.
Aus dem Silikat kann kaustisches Alkali gewonnen werden.

Myers, Elektrode für Akkumulatoren. Nr. 678133. Aus taschenförmigen Gebilden zusammengesetzter Träger für Masseplatten.

Hofmann, Verfahren zur Regenerierung von Akkumulatorenplatten. Nr. 678255. Positive Platten werden so regeneriert, dass sie ausserhalb des Akkumulators in eine Lösung von freier unterchloriger Säure und sodann in Wasser gebracht werden.

Cunningham, Galvanische Batterie. Nr. 677955. Besondere Art der Befestigung von Elektroden für Primärbatterien.

Worsey, Verfahren zur Behandlung komplexer Erze. Nr. 678210. Zum Zwecke der Zinkgewinnung aus sulfidischen Erzen wird der Schwefel durch partielle Röstung entfernt, dann das Erz mechanisch zerkleinert und Natronsalpeter hinzugegeben, worauf durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Zinksulfat gebildet wird. Das Produkt wird in einem geschlossenen Ofen geröstet, das Röstprodukt mit schwacher Glaubersalzlösung ausgelaugt, aus der

Lösung das Kupfer und dann das Zink durch Kalk niedergeschlagen.

Hall, Verfahren zur Reinigung von Bauxit. Nr. 678732. Bauxit wird mit einem Metallfluorid zusammen geschmolzen, wobei Kieselsäure und andere die Thonerde verunreinigende Metalloxyde entfernt werden.

Edison, Akkumulator. Nr. 678722. Vergl. Centralbl. f. Akkum. u. Elementenk. **2**, 180.

Stewart, Apparat zur Wiedergewinnung von Gold aus Cyanidlösungen. Nr. 678526. Ein langer flacher Trog, durch welchen die Lösung kontinuierlich hindurchfliesst, auf dessen Boden eine Lage Quecksilber als Kathode, darüber, verstellbar angeordnet, eine grössere Zahl von Anoden.

Perry, Akkumulator. Nr. 678436 und Nr. 678512.

Still, Akkumulator. Nr. 678443. Vergl. Centralbl. f. Akkum. u. Elementenk. **2**, 256.

Shinn, Verfahren zur Gewinnung von Zink (Nr. 678816) aus einer zinkhaltigen Lösung, dadurch gekennzeichnet, dass man das Zink als Amalgam mit einer kontinuierlich fliessenden Quecksilberkathode auffängt, die härteren Amalgamstücke abseiht und weiter verarbeitet.

Eppler, Verfahren zur Dekoration nichtmetallischer Gegenstände mit Metallen. Nr. 678383. Vergl. diese Zeitschr. **7**, 794.

Anderson, Apparat zur Elektrolyse von Alkalimetallsalzen (Nr. 678851) mit Quecksilberkathode; ohne prinzipielle Neuerungen.

Girouard, Flüssigkeitsspeisevorrichtung für elektrolytische Apparate. Nr. 679050. Regulierung des Zuflusses mit Hilfe kapillarer Röhren.

Bull, Verfahren zur Gewinnung von Gold aus Meerwasser. Nr. 679215. Man mischt Kalkmilch zu Meerwasser, um das darin in Form von Goldjodid enthaltene Gold unter Bildung von Calciumjodid niederzuschlagen.

Cowles, Verfahren zur Gewinnung flüchtiger Elemente aus ihren Verbindungen. Nr. 679253. Die Metallverbindungen werden, im wesentlichen zur Gewinnung von Natrium, in einem elektrischen Ofen besonderer Konstruktion geschmolzen. Die Temperatur wird über der Siedetemperatur des Natriums erhalten. Das letztere wird an einer porösen Kathode abgeschieden. Es verwandelt sich in Natriumdampf, welcher die Kathode durchdringt, und die Dämpfe werden sodann kondensiert.

Kynaston, Elektrolytischer Apparat. Nr. 679477. Vergl. diese Zeitschr. **7**, 1036.

Kelly, Elektrolytischer Apparat (Nr. 679476) zur Elektrolyse von Alkalichloridlösungen mit Quecksilberkathode. Die, die Anoden umfassende, feststehende Glocke taucht mit ihrem unteren Ende in das Quecksilber ein. Der das Quecksilber enthaltende und mit Wasser gefüllte Kasten wird durch ein Excenter hin und her bewegt, so dass immer neue Quecksilbermengen mit der Salzlösung und neue Amalgammengen mit dem Waschwasser in Berührung kommen.

Betts, Apparat zur elektrolytischen Behandlung von Metallen. Nr. 679357. Komplizierte, automatisch wirkende Bewegungsvorrichtung für die Elektroden bei der elektrolytischen Reinigung von Metallen.

Allen und Moore, Elektrolyse von Alkalimetallsalzen. Nr. 680191. Konstruktive Neuerung an dem in dieser Zeitschrift **7**, 929 beschriebenen Apparate. Die poröse Kathode bildet hier nur den Boden der Zelle; über der Kathode das Diaphragma, welches die Salzlösung in der Zelle nach aussenhin abschliesst.

Limb, Verfahren zur Herstellung von Baryumcarbid. Nr. 680050. Baryumsulfid wird, mit Kohle und einem Metall gemischt, im elektrischen Ofen erhitzt. Das Metall muss so gewählt sein, dass es ein bei der Reaktionstemperatur beständiges Sulfid bildet.

Palas und Cotta, Verfahren zur Darstellung von Kupfersulfat (Nr. 679985) und einem Alkali, darin bestehend, dass Kupferanoden, von den Kathoden durch ein Doppeldiaphragma getrennt, in Alkalimetallsulfatlösung, welche dem Anoden- und Kathodenraume aus dem Diaphragmenraume kontinuierlich zuströmt, gelöst werden. —y.

I. NATIONALER KONGRESS FÜR ANGEWANDTE CHEMIE IN TURIN, MITTE SEPTEMBER 1902.

Die Associazione Chimica Industriale di Torino beabsichtigt, durch einen bei Gelegenheit der internationalen Ausstellung für moderne dekorative Kunst zu veranstaltenden Kongress innigere Beziehungen zwischen wissenschaftlich-chemischer Forschung und chemischer Technik anzubahnen. Zu dem Zwecke hat die Associazione Chimica Torinense eine Kommission erwählt, die die Satzungen für den Kongress aufgestellt, und aus ihrer Mitte ein Exekutivkomitee gewählt hat. Es wird gebeten, sich möglichst zahlreich an dem Kongress zu beteiligen und die Beteiligung baldmöglichst Herrn Mario Zecchini, Direktor der Landwirtschaftlichen Station in Torino (via Ormea 47) unter gleichzeitiger Einsendung von 10 L. (= 8 Mk.) anzukündigen, womöglich vor dem 30. April 1902. Der Anmeldung ist genauer Name und Adresse beizufügen, und erhält man darauf von der Leitung des Kongresses eine Mitgliedkarte, die zu gewissen Begünstigungen auf den italienischen Verkehrsanstalten, Schiffen und Eisenbahnen berechtigt.

GESCHÄFTLICHE MITTEILUNGEN.

Die Gesellschaft, welche unter dem Namen „Syndicat Dr. Carl Kellner“ die Verwertung der Patente und Erfindungen von C. Kellner auszuüben hatte, besteht nicht mehr. Die auf Grund einiger Patente Kellners von der Gesellschaft erstandene Fabrik in Jajce in Bosnien wird dort nach Kellners Verfahren weiter Chlorkalk und Aetznatron erzeugen. Alle für diese Fabrik bestimmten Zuschriften sind an die Bosnische Elektricitäts-Aktiengesellschaft in Wien zu richten. (Mitteilung von Dr. Carl Kellner.)

Die Iroquois Mashine Co. (New York, 150 Nassaustrasse), gegründet von W. W. Gibbs, ist in New York

inkorporiert worden. Sie hat, wie sie uns mitteilt, es hauptsächlich auf Darstellung von Drähten nach einem neuen billigen Verfahren abgesehen.

Von dem Technikum Mittweida wird uns folgende Notiz mit der Bitte um Aufnahme zugesandt: Das unter Staatsaufsicht stehende Technikum Mittweida zur Ausbildung von Elektro- und Maschinen-Ingenieuren, Technikern und Werkmeistern zählt im gegenwärtigen 35. Schuljahre 3567 Besucher. Der Unterricht in der Elektrotechnik ist erheblich erweitert. Das Sommersemester beginnt am 15. April, und es finden die Aufnahmen für den am 18. März beginnenden unentgeltlichen Vorunterricht von Anfang März an wochentäglich statt. Ausführliches Programm mit Bericht wird kostenlos vom Sekretariat des Technikum Mittweida (Königreich Sachsen) abgegeben. In den mit der Anstalt verbundenen Lehrfabrik-Werkstätten finden Volontäre zur praktischen Ausbildung Aufnahme.

Die Elektrochemische Fabrik von C. & E. Fein in Stuttgart sandte einen Prospekt über transportable Bohrmaschinen mit elektrischem Antrieb für Gleich- und Drehstrom.

HOCHSCHUL- UND PERSONAL-NACHRICHTEN.

Berlin (Universität). Auf Anregung von Professor E. Fischer tritt im Sommersemester ein von demselben ausgearbeitetes Unfallversicherungsprojekt für Studierende in Kraft. Der obligatorische Beitrag ist 1,50 Mk. pro Semester. Im Falle des Todes werden 8000 Mk. an die Hinterbliebenen gezahlt, im Falle dauernder Erwerbsunfähigkeit entsprechende Summen festgesetzt. Bei zeitweiser Erwerbsunfähigkeit, durch mechanische oder chemische Wirkung verursacht, wird, auch wenn Fahrlässigkeit die Ursache ist, für die Dauer von 400 Tagen 5 Mk. täglich gegeben. — o. Professor Beckmann-Leipzig (Chemie) wurde hierher berufen. — Privatdozent Traube (Chemie) wurde zum Tit.-Professor ernannt.

Breslau. o. Professor Poleck (pharmazeutische Chemie) tritt in den Ruhestand.

Erlangen. Privatdozent Egon Müller (Phys.) starb am 16. März.

Freiburg (Bergakademie). Dr. A. Schertel, Professor der Metallurgie, starb am 11. März im Alter von 61 Jahren.

Karlsruhe Woehler habilitierte sich für anorganische Chemie.

Lemberg. Brunner habilitierte sich für physikalische Chemie.

Elektrochemische und physikalisch-chemische Vorlesungen und Uebungen.

(Fortsetzung von S. 192.)

Basel. Kahlbaum, Ausgewählte Kapitel der physikalischen Chemie, Kolloquium als theoretische Chemie, physikalisch-chemisches Praktikum.

Bonn. Bucherer, Elektronentheorie mit Einführung in die Vektoranalysis; Loeb, physikalische Chemie, Grundzüge der Elektrochemie, physikalisch-chemische Untersuchungen, Praktikum der physikalischen Chemie und Elektrochemie; Rimbach, Polarimetrie und Refraktometrie, physikalisch-chemische Untersuchungsmethoden mit Uebungen.

Dresden. Foerster, physikalische Chemie, Praktikum für Elektrochemie und physikalische Chemie; Müller, Reduktion und Oxydation durch Elektrolyse.

Graz (Universität). Streintz, Elektrochemie, Leitfähigkeit fester Körper.

Halle. Roloff, Theorie der elektrolytischen Dissociation und ihre Anwendung auf die chemische Praxis; Köthner, Atomgewichtsbestimmungen.

Karlsruhe. Engler, theoretische Chemie; Le Blanc, Thermochemie, wissenschaftliche Grundlagen der analytischen Chemie, physikalisch-chemisches und elektrochemisches Praktikum; Haber, spezielle technische Elektrochemie.

Königsberg. Klinger, Spektralanalyse; Loewenherz, chemische Reaktionen vom Standpunkt des Massenwirkungsgesetzes, elektrochemische und physikalisch-chemische Uebungen; Kippenberger, angewandte Elektrochemie.

Leipzig. Ostwald, chemisches Praktikum, physikalisch-chemisches Praktikum, Besprechung wissenschaftlicher Arbeiten; Boltzmann, Gastheorie; Bodenstein, Chemie der extremen Temperaturen; Wagner, Technik der Experimentalchemie.

München (technische Hochschule). Muthmann, elektrochemisches Praktikum; Hofer, Elektrochemie.

Wien (Universität). Wegschneider, Thermodynamik des chemischen Gleichgewichtes; Pomeranz, theoretische Chemie.

Zürich (Universität). Werner, elektrochemische Uebungen; Schall, organische Elektrochemie; Schaefelberger, Kapillarität.

NEUE BÜCHER.

Künstliches Gold. Entdeckung eines auf Grund neuerer wissenschaftlicher Anschauungen beruhenden Verfahrens zur Umwandlung der Stoffe. Für jedermann verständlich dargestellt von A. Wagenmann. Schwabacher Verlagsbuchhandlung. 72 Seiten.

Es handelt sich um eine ernst gemeinte, wissenschaftlich gehaltene Ausführung des schon oft ausgesprochenen, in dem Roman „Gold und Ehre" von Moeller (Engelhorns Romanbibliothek XII, 24) märchenhaft à la Jules Vernes ausgesponnenen Gedankens, die Elemente auf verschiedene Bewegungsformen desselben Urstoffes zurückzuführen, und die Möglichkeit einer Umwandlung dieser Bewegungsformen ineinander zuzugeben. Die Aetherteilchen, Verfassers Urstoff, bewegen sich in kleinen, geschlossenen Bahnen. Je nach der Form dieser Bahnen, Kreis oder mehr oder weniger gestreckte Ellipsenform und je nach der Lage der Bahnflächen zu einander ist der Aether Gold, Silber u. s. w., und je nachdem, ob sich zwei benachbarte Bahnen

schneiden, berühren oder voneinander entfernt sind, hat man es mit festen, flüssigen oder gasförmigen Körpern zu thun. Die ganze Welt ist erfüllt von indifferentem Aether; an gewissen Stellen aber befindet sich energiebeseelter, schwingender Aether, der natürlich weniger dicht sein muss als der indifferente, und dies ist die Materie. Durch seine grosse Bewegungsenergie stösst er kräftig an die eindringenden Körper, d. h. er ist undurchdringlich. Die Materie ist nun verschieden, je nachdem die Bahnen kreisförmig, stark oder schwach elliptisch, 10, 1000 oder 100000 mal so gross sind als das Aetheratom, ob sie 10, 100 oder 1000 km in der Sekunde zurücklegen, ob die Bahnen parallel oder senkrecht oder schräg in irgend einem Winkel gegeneinander liegen; in einem Falle heisst die Energieform Eisen, in einem andern Schwefel, in einem andern Diamant u. s. f. Natürlich wirken diese Bewegungsformen ansteckend. Kühlt man auf Null (— 273°) ab, so hört jede Bewegung auf; erwärmt man wieder, so ist es Zufall, welche Bewegungsart der Aether bekommt, d. h. ob aus dem abgekühlten Kieselstein Gold oder Xenon entsteht. Aber auch über — 273° muss die Umwandlung einer Bewegungsform in eine ähnliche möglich sein. Gold und Silber sind sich sehr ähnlich. Bringt man nun mit der durch Abkühlung träge gemachten Bewegungsform Silber die durch starke Erwärmung recht munter gemachte Bewegungsform Gold in Berührung, so wird das Silber infiziert, und man erhält Gold daraus. Dies als Probe des Gedankenganges dieser übrigens anregend geschriebenen Broschüre, als deren Titel „Gold" natürlich nur des besseren Aussehens wegen benutzt ist.

Bei dieser Gelegenheit sei erwähnt, dass die berühmte Künstliche-Gold-Seeschlange in Amerika wieder gesehen ist. Man soll dort einen Silberdollar stark gepresst und mit dem so entstandenen Golddollar die Münze angeführt haben. Wunderbarerweise wird aus dem Silber immer Gold, nie ein anderes Metall, z. B. Blei. H. D.

Versuche über eine elektrochemische Mikroskopie und ihre Anwendung auf Pflanzenphysiologie. Von R. Kohn. Druck b. H. Mercy in Prag, Selbstverlag. 35 Seiten.

Bei Versuchen, elektrische Spannungen in Pflanzenteilen zu ermitteln, lassen sich im allgemeinen Verwundungen nicht vermeiden und pathologische Wundreizreaktionen nicht eliminieren. Verf. versucht es mit Hilfe von mikroskopischer Galvanoplastik. Der Inhalt der hauptsächlich physiologischen Arbeit lässt sich in Kürze nicht wiedergeben. Verf. kommt zu dem Resultat, dass alle Pflanzenzellen und Zellkomplexe der Pflanzen während der Zellthätigkeit Potentialdifferenzen aufweisen; die Pflanzen sind von einem zusammenhängenden System von guten Leitern durchzogen, umgeben von einem schlecht leitenden Material. H. D.

Vorlesungen über Naturphilosophie von W. Ostwald. Verlag von Veit & Co., Leipzig. XIV und 457 Seiten. 1902. Preis 11 Mk.

Obwohl der Titel den Inhalt des vorliegenden Werkes als nicht der engeren Sphäre unserer Wissenschaft angehörig kennzeichnet, so rechtfertigt sich doch ein Hinweis, denn Gedanken und Begriffe, die des Interesses der Allgemeinheit und insbesondere jedes Naturforschers sicher sind, werden hier in ebenso anziehender Form, wie geistvoller Darstellung entwickelt. Gedankenfäden, an denen wohl jeder hie und da ein Stücklein als selbst gewebt erkennen mag, sind hier ausgesponnen und zu einem Gewebe vereint, das der Göttin der Naturwissenschaft ein kleidsames Gewand giebt. R. A.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Hauptversammlung in Würzburg 1902.

Tagesordnung.

Donnerstag (Himmelfahrtstag), den 8. Mai.

Abends 8 Uhr: Begrüssung der Teilnehmer im Russischen Hofe, Theaterstrasse.

Freitag, den 9. Mai.

Vormittags 9 Uhr: Sitzung im Hörsaal des Chemischen Instituts der Universität, Pleicherring 11.

I. Ansprachen.

II. Bericht des Vorstandes.

III. Vorträge:

1. W. Hittorf-Münster: Ueber das Verhalten der Diaphragmen während der Elektrolyse wässeriger Salzlösungen.
2. A. Hantzsch-Würzburg: Ueber Strukturisomerie bei Salzen.
3. W. Jaeger-Charlottenburg: Ueber Normalelemente.
4. R. Luther-Leipzig: Ueber Normalelemente.
5. J. Billitzer-Göttingen: Elektrische Doppelschicht und absolutes Potential.
6. K. Kellner-Hallein: Technisches Thema. Mit Demonstrationen.
7. H. J. van't Hoff-Rotterdam: Ueber Reinigung des Trinkwassers durch Ozon.

Mittags 1 Uhr s. t.: Frühschoppen mit Imbiss im Bürgerspital, gegeben von der Stadt Würzburg.

Nachmittags 3 Uhr: Sitzung im Hörsaal des Chemischen Instituts der Universität, Pleicherring 11.

I. Beratung über die geschäftliche Tagesordnung.

II. Vorträge:

1. H. Heraeus-Hanau: Ueber einen elektrischen Ofen. Mit Demonstrationen.
2. L. Medicus-Würzburg: Bestimmung von Metallspuren in Nahrungs- und Genussmitteln.

3. K. Elbs-Giessen: Darstellungsverfahren des Ammonium-Plumbi-Chlorids.

4. A. Coehn-Göttingen: Ueber elektrolytische Darstellung neuer Legierungen.

5. F. Foerster-Dresden: Ueber Elektrolyse an platinierten Elektroden.

Abends 8 Uhr: Kellerfest auf dem Bräuhaus Würzburg, Höchberger Strasse.

Sonnabend, den 10. Mai.

Vormittags 9 Uhr: Sitzung im Hörsaal des Physikalischen Instituts, Pleicherring 8.

I. Beschlussfassung zur geschäftlichen Tagesordnung.

II. Vorträge:

1. J. H. van't Hoff-Charlottenburg: Ueber Gips.

2. F. Giesel-Braunschweig: Ueber Becquerel-Strahlen und radioaktive Stoffe.

3. W. Wien-Würzburg: Ueber positive Elektronen.

4. J. Tafel-Würzburg: Kathodische Polarisationen in verdünnter Schwefelsäure.

5. G. Bodländer-Braunschweig: Ueber die Chemie der Cuproverbindungen.

6. F. W. Küster-Clausthal: Das elektrochemische Verhalten des Schwefels.

7. F. Haber-Karlsruhe: Ueber Aluminiumdarstellung.

8. R. Luther-Leipzig: Elektromotorisches Verhalten des Ozons. Mit Demonstrationen.

9. C. Liebenow-Berlin: Ueber die Anwendung der Fuchsschen Messmethode in der Akkumulatorenpraxis.

Mittags 1 1/4 Uhr: Gemeinsames Frühstück im Russischen Hofe, Theaterstrasse.

Nachmittags 3 Uhr: Sitzung im Hörsaal des Chemischen Instituts der Universität, Pleicherring 11. Vorträge:

1. R. Abegg-Breslau: Ueber die Komplexbildung von Merkurisalzen nach Versuchen von Herrn Jander in Würzburg.

2. K. Schaum-Würzburg: Ueber die Umkehrbarkeit von Oxydationselektroden.

3. Ley-Würzburg: Elektrochemische Konstitutionsbestimmung bei Silbersalzen.

4. E. Jordis-Erlangen: Ueber Kieselsäure, Alkali- und Erdalkali-Silikate.

5. E. Cohen-Amsterdam: Thema vorbehalten.

6. R. Zsigmondi-Jena: Ueber colloïdale Lösungen.

Abends 6 Uhr: Festessen im Saale der „Harmonie", Hofstrasse.

Herrenkarte und Teilnehmerkarte kostet 15 Mk., die Damenkarte 10 Mk.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit, und zwar nach dem Auslande unter Kreuzband, nach dem Inlande ohne solches, wie bei Tageszeitungen. Die Nachlieferung fehlender Nummern ist deshalb im Inlande möglichst bald bei der Bestell-Postanstalt nachzusuchen, ebenso ist diese — wie auch die Geschäftsstelle — von Adressenänderungen zu benachrichtigen. Etwaige weitere Mitteilungen über fehlende Hefte, insbesondere vom Auslande, sind an die Geschäftsstelle zu richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 24. April einschliesslich) zu erheben.

Nr. 802. Erlenbach, Dr. Arnold, Dessau; durch Hans Godschmidt.

„ 803. Magnanini, Gaetano, Prof. Dr., Modena; durch Julius Wagner.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 851. Billitzer, Dr. Jean, Göttingen, Grüner Weg 6.

„ 852. Hutton, R. S., M. Sc., Demonstrator and Assistant-Lecturer für Elektrochemie, Manchester, Owens College.

„ 853. „Columbus", Elektricitäts-Gesellschaft mit beschränkter Haftung, Ludwigshafen a. Rh.

„ 854. Deutsche Steinzeugwarenfabrik für Kanalisation und chemische Industrie, A.-G., Friedrichsfeld in Baden.

„ 855. Börner, Kurt, Dr. phil., Chemiker, Mannheim-Waldhof.

„ 856. Schauffele, E., Chemiker, Mannheim-Waldhof.

„ 857. Weinmayr, Ignaz, Landshut (Bayern), Zweibrücker Strasse.

„ 858. Walton, James, Heidelberg, Untere Neckarstrasse 34.

„ 859. Brown, John, Heidelberg, Schlossstr. 3, p.

„ 860. Wilke, Ernst, Heidelberg, Oberer fauler Pelz 3.

Adressenänderungen.

Nr. 724. Helfenstein, jetzt: Luzern (Schweiz), Hirschengraben 50.

„ 766. Panchaud de Bottens, jetzt: London N., 11 Southwood Avenue Highgate.

Ausgetreten.

Nr. 710. Wedell-Wedellsborg (per 30. 6. 02).

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Herausgegeben von der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft,

unter Leitung von

Prof. Dr. R. ABEGG-Breslau.

Verlag von WILHELM KNAPP in Halle a. S.

Nr. 16. 17. April 1902. VIII. Jahrgang.

Die Zeitschrift für Elektrochemie erscheint wöchentlich einmal an jedem Donnerstag im monatlichen Umfang von etwa 6 Bogen. Das Abonnement kostet vierteljährlich Mk. 4,—. Für Mitglieder der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft kostenfrei. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post (Post-Zeitungs-Katalog Nr. 8485), sowie die Verlagsbuchhandlung von Wilhelm Knapp in Halle a. S., Mühlweg 19, entgegen; Inserate werden für die dreigespaltene Petitzeile mit 30 Pfg. berechnet. Bei Wiederholungen tritt Ermässigung ein.

Die Adresse der Redaktion für Manuskripte u. s. w. ist: Professor Dr. R. Abegg, Breslau, Kaiser Wilhelmstrasse 70. Alle **geschäftlichen Zusendungen** werden an Herrn Privatdozent Dr. H. Danneel, Aachen, Theresienstrasse 19, erbeten. Von Originalarbeiten werden, wenn andere Wünsche **auf den Manuskripten** oder **Korrekturbogen** nicht geäussert werden, den Herren Autoren 25 Sonderabdrücke zugestellt.

Inhalt des sechzehnten Heftes.

Namen- und Sach-Register.

(Fortsetzung umseitig.)

Bei der Redaktion eingegangene Abhandlungen:

Dr. E. Bindschedler: Beitrag zur Elektroanalyse des Quecksilbers (13. 4.). — F. Haber und M. Sack: Kathodenauflockerung und Kathodenzerstäubung als Folge der Bildung von Alkalilegierungen des Kathodenmaterials (14. 4.)

Zusendungen an die Redaktion werden wieder an die gewöhnliche Adresse erbeten.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 16. 17. April 1902. VIII. Jahrgang.

DIE ELECTROLYTIC ALKALI COMPANY IN MIDDLEWICH.

Von *H. Borns*, London.

Seit vorigem Sommer wird das Verfahren von Hargreaves und Bird in Middlewich, Cheshire, England, von der Electrolytic Alkali Co. fabrikmässig betrieben. In 56 Zellen produziert man zur Zeit wöchentlich 82 Tonnen krystallisierte Soda und 55 Tonnen Chlorkalk; die erste Krystallisation liefert eine gute Soda von 98 %, und der Chlorkalk ist von vorzüglicher Beschaffenheit und enthält 39 % aktives Chlor. Ein zweiter Satz von 56 Zellen ist beinahe fertig und wird nach Vollendung der Maschinenanlage noch im Laufe dieses Sommers in Betrieb gesetzt werden können. Nach den Abschlüssen der verflossenen sechs Monate beansprucht man, auf einen jährlichen Verdienst von 16000 bis 18000 Mk. rechnen zu können.

Middlewich liegt im südlichen Teile von Cheshire, etwa 12 km von dem grossen Knotenpunkt der North Western Railway Co. Crewe. Salz findet sich fast überall in Cheshire. Die älteren Salzwerke des Bezirks befinden sich weiter nach Norden, und Middlewich selbst ist noch von Bodensenkungen frei, die in Northwich z. B. viel Schaden angerichtet haben. Die Fabrik pumpt ihre Sole von 40° Tw., 1,2 spez. Gew., aus einem Rohr von 250 mm Durchmesser mit Hilfe eines Druckluftrohres von 75 mm Weite. Auf Steinsalz trifft man auf dem Grundstück in etwa 50 m Tiefe in einer Mächtigkeit von 40 m. Die Sole ist klar, aber natürlich nicht ganz rein. Es wurde früher berichtet, dass die Abscheidung von Kalk, Magnesia und Eisen die Diaphragmen verstopfte, so dass Connor fürchtete, man würde aus der Sole krystallisiertes Salz als Rohmaterial verwenden müssen. Luke Hargreaves jun. stellte indessen durch lange Versuche fest, dass die abgeschiedenen Hydrate schwache Punkte des Diaphragmas verstärken und keinen schädlichen Einfluss ausüben. Die Diaphragmen werden jetzt gegen 70 Tage benutzt — Sonntag ist kein Ruhetag — und haben 135 Tage ausgehalten. Da man, wie erwähnt, gleich bei der ersten Krystallisation eine gute Soda gewinnt, würden die Verunreinigungen also nicht weiter in Frage kommen. Die Sole strömt ohne Reinigung unmittelbar in die Zellen; das Pumpen von 1000 Gallonen Sole, die etwa 1360 kg Salz enthalten, kostet gegen 0,25 Mk.

Die Zellen (Fig. 65 und 66) sind in Reihen von je 14 angeordnet und behalten die durch die Versuchsanlage in Farnworth bekannte Form. Dort hatte man nur eine Zelle und eine Gasmaschine von 20 PS. Die Zellen sind aus Gusseisen aufgebaut. Die inneren Maasse der Anodenkammer sind 3 m Länge, 0,6 m Tiefe und 380 mm Weite; die äusserste Weite der Zelle ist 750 mm. Man wird sich erinnern, dass die Zellen der Länge nach in eine mittlere Anodenkammer und zwei seitliche Kathodenkammern abgeteilt sind. Die meisten Röhren und die elektrischen Verbindungen sind über den Zellen angebracht. Die fünf Anodenstangen einer Kammer sind aufgehängt und ruhen unten nur leicht auf dem Boden. Sie bilden quadratische Blöcke, die auf beiden Seiten, den Längsseiten der Zelle entsprechend, mit flachen Stücken Retortenkohle besetzt sind. Die Kohle wird möglichst so benutzt, wie sie aus der Retorte kommt; die Platten haben daher eine Dicke von etwa 25 mm, Länge und Breite wechseln sehr; auf eine Anodenseite kommen fünf bis acht Anodenplatten. Die erwähnte Anodenstange enthält einen in Cement eingebetteten Kupferstab; mit dem Kupfer werden die Kohlen durch Bolzen verbunden, die nach den Patentschriften wieder durch Oel, Cement und Blei geschützt sind. Die Anoden halten so lange aus wie die Diaphragmen und können wieder benutzt werden, während ein ausgedientes Diaphragma nutzlos ist.

Die Diaphragmen bilden die langen Seitenwände der Anodenkammer. Sie bestehen aus einer Asbestmasse, die imprägniert wird, und sehen wie eine Pappe von etwa 3 mm Dicke aus. Der Druck der Flüssigkeit presst das Diaphragma gegen die jetzt vollkommen von dem Diaphragma getrennte Kathode, eine starke Kupfermatte aus Draht von 2 mm. Das Geflecht wird von

Fig. 65. Schuppen mit elektrolytischen Zellen.

Fig. 66. Zellen von Hargreaves und Bird.

Fig. 67. Einfüllen der Soda in Jutesäcke.

Fig. 68. Chlorkalk-Kammern.

Greening in Warrington geliefert; durch Walzen werden die Knotenpunkte ausgeflacht. Die Matte lehnt sich auf der äusseren Seite gegen horizontale Kupferrippen, die in dem Zellrahmen befestigt und zur Hälfte in Cement eingebettet sind, so dass eine enge Kathodenkammer entsteht. Die Rippen sind etwas nach unten geneigt und an ihrer Innenkante, mit der sie gegen die Kupferelektrode ruhen, ausgeschweift. In die Kathodenkammer werden Dampf, aus besonderen Kesseln, und Kohlensäure, aus Kalkofen, eingeblasen, um das Natron abzuspülen und in Carbonat überzuführen. Die Rippen, die nach unten zu mehr gedrängt sind, erleichtern das Abspülen.

Die Sole tritt in jede Kammer durch ein in Pech getränktes Steingutrohr ein, das bis auf den Boden der Zelle reicht, und fliesst oben an dem andern Ende der Zelle ab. Weitere Vorkehrungen für die Cirkulation sind nicht erforderlich. Die Temperatur in der Zelle steigt durch die Speisung der Kathodenkammer mit Dampf auf 85⁰. Die hohe Temperatur erniedrigt den elektrolytischen Widerstand des Bades, dürfte aber die Brauchbarkeit der Anoden verkürzen. Die Anoden sollen sich indessen gleichmässig abnutzen und wenig Bodenschlamm absetzen; harte und weiche Kohlen findet L. Hargreaves ziemlich gleich brauchbar. Die Zellen sind hermetisch abgeschlossen; von Chlorgeruch ist in dem Zellraum nicht das Geringste zu verspüren. Die elektrischen Verbindungen der Zellen bestehen aus gebogenem Kupferband. Die 14 Zellen einer Reihe sind hintereinander geschaltet und empfangen Ströme von 60 Volt und 2100 Amp.; da gewöhnlich eine Zelle der Reihe ausgeschaltet ist, so kommen auf die Zelle etwa 4,5 Volt. Die sich in beiden Kathodenkammern ansammelnde Sodalauge strömt in einen Sammelbrunnen am Ende der Reihe und wird in die Vakuumapparate von Foster gesaugt, aus denen sie in die Krystallisierpfannen abgezogen wird. Die Kathodenlauge enthält 150 g Na_2CO_3 auf das Liter. Zwei Drittel des Kochsalzes der Sole werden verwertet; die Nutzleistung soll über 97% steigen. Die Soda wird in Centrifugalapparaten, deren hydraulische Motoren, konstruiert von Watson & Laidlow in Glasgow, oben auf dem pendelnden Schaft sitzen, abgeschleudert; weitere Verarbeitung der Mutterlauge lohnt sich nicht. Die Soda wird in Jutesäcke eingepackt und an Textilwerke u. s. w. verkauft; ein grosser Teil der Produkte geht nach Amerika.

Fig. 5. Maschinenraum.

Das Chlor wird durch Flügelpumpen aus Steingut von March & Söhne in Charlottenburg, die sich vorzüglich bewähren, unter sehr geringem Ueberdruck den Chlorkammern (Fig. 68) zugeführt. Diese ruhen auf eisernen Säulen und bilden zur Zeit sechs Kammern von etwa 30×10 m, 1,8 m hoch, mit sehr stumpfen Satteldächern. Die Chlorleitung aus kurzen Enden von Steingutröhren steigt nach den Kammern zu leicht an und umgiebt

die Kammern in einem doppelten Röhrensystem. Das Chlor strömt aus einer Kammer in die andere; mit Hilfe von Hebern unter Wasserabschluss kann L. Hargreaves die Kammern beliebig miteinander verbinden. Die Klärung der Kammern wird durch Einblasen von Kalkpulver beschleunigt. Zwei Kalköfen gehören zur Fabrik.

Die Kraftanlage begreift Flammenrohrkessel mit selbstthätig geregelter Unterfeuerung, ausgerüstet mit den Ados-Apparaten der Feuertechnischen Gesellschaft in Aachen, Patent Arndt, die von Kaufmann & Co. daselbst konstruiert sind. Die Ueberwachung der Verbrennung durch diese Apparate, die alle 10 oder 15 Minuten den Gehalt der Feuergase an CO_2 verzeichnen ist, eine sehr bequeme, und der technische Direktor A. Davidson ist mit der Anlage und diesen Apparaten sehr zufrieden. Später will man wohl die Kohlensäure der Kesselfeuerungen in den Zellen verwerten. Die Aufstellung grösserer Gasmaschinen wird auch geplant. Zur Zeit hat man zwei liegende Dampfmaschinen (siehe Fig. 69) von Robey & Co. mit Ventilsteuerung, welche durch Seile je zwei Gleichstrommaschinen von Scott & Mountain treiben. Bemerkenswerter sind die grossen Bürsten und die sehr einfachen Leitungen, fünf oder sechs Lagen Kupferband, die in der Fabrik gebogen werden. Obwohl die Stromerzeuger, die einfach und praktisch auf Schienen ruhen, Tag und Nacht laufen, bleiben alle Teile kühl. Die Maschinen arbeiten bei 425 PS. am sparsamsten; während der letzten fünf Monate lief die eine im Durchschnitt 23,56, die andere 23,35 Stunden täglich. Ein zweiter Maschinensatz wird in dem geräumigen Maschinenhaus, an das sich ein Vorwärmapparat anschliesst, aufgestellt. Aus dem Maschinenhaus tritt man in den aus Holzpfosten, Eisenträgern, Wellblech, Holz und Ruberoïd (wasserdichte Dachpappe) aufgebauten Schuppen für die Zellen, der ohne Mühe erweitert werden kann. Das Grundstück der Fabrik bietet vollauf Platz für eine Ausdehnung der Fabrik; man spricht von fünf Sätzen Zellen zu 56 Zellen in je vier parallelen Reihen. Hinter dem Zellenraum befinden sich die Werkstätten für die Herstellung der Diaphragmen und Anoden; seitlich davon die Soda-Anlage.

Der eine der Erfinder des Verfahrens, der Ingenieur Thomas Bird, ist tot; James Hargreaves sen. ist ein alter Alkalichemiker. Die Fabrik hat guten Anschluss an Bahn und Kanäle. Die Electro Chemical Co. in St. Helens (Verfahren von Richardson und Holland) wurde in diesem Winter nach wiederholten Unterbrechungen geschlossen. Es bleiben in England also nur zwei elektrolytische Alkaliwerke: die Anlage der United Alkali Co. in Weston Point bei Runcorn (Verfahren von Castner-Kellner), und die Electrolytic Alkali Co. in Middlewich. Unmittelbare elektrolytische Bleichanlagen giebt es in England nicht.

(Eingegangen: 18. März.)

REPERTORIUM.

ORGANISCHE VERBINDUNGEN.

Das Deutsche R.-P. Nr. 116942 von C. F. Boehringer & Söhne (Zeitschr. f. Elektroch. 7, 569, 768) beschreibt ein bewährtes Verfahren für die **elektrochemische Reduktion aromatischer Nitrokörper zu Aminen.** Hierzu bringt D. R.-P. Nr. 117007 (1900) einen Zusatz, wonach ausser Zinn oder Zinnsalzen an der Kathode auch einige andere Metalle und ihre Salze, nämlich Kupfer, Blei, Eisen, Chrom und Quecksilber, sich eignen.

Ein weiteres Zusatzpatent, D. R.-P. Nr. 121835 (1900), dehnt das Verfahren des Deutschen R.-P. Nr. 116942 auf die **Reduktion von Azokörpern zu Aminen** aus (siehe auch das engl. Patent Nr. 19879 [1901] von C. F. Boehringer & Söhne, Zeitschr. f. Elektroch. 7, 869). Als Beispiel findet sich die Darstellung des *p*-Phenylendiamins aus *p*-Aminoazobenzol:

$$C_6H_5N \underset{(1)}{=} NC_6H_4 \underset{(4)}{NH_2} + 4H$$
$$= C_6H_5NH_2 + \underset{(1)}{NH_2}C_6H_4\underset{(4)}{NH_2}$$

und des 1·2-Aminonaphtols aus Orange II:

$$\underset{(4)}{SO_3H}\cdot C_6H_4 \underset{(1)}{N} = NC_{10}H_6 \underset{(2)}{OH} + 4H$$
$$= \underset{(4)}{SO_3H}\cdot C_6H_4\underset{(1)}{NH_2} + \underset{(1)}{NH_2}C_{10}H_6\underset{(2)}{OH}$$

beschrieben. Der Patentanspruch lautet: Verfahren zur Reduktion von Azokörpern zu den entsprechenden Aminen, gemäss dem durch Patent 116942 geschützten Verfahren, darin bestehend, dass man die Azokörper in saurer Lösung unter gleichzeitiger Einleitung des elektrischen Stromes entweder mittels einer Zinnkathode oder einer indifferenten Kathode unter Zusatz entweder eines Zinnsalzes oder pulverförmigen, metallischen Zinns reduziert.

Hieran schliesst sich unmittelbar das D. R.-P. Nr. 123813 (1900) derselben Firma: **Reduktion von Nitro- und Azokörpern unter Verwendung von Zinn.** Eine Verwendung von metallischem Zinn zur Reduktion von Nitro- und Azokörpern in Amine ist technisch nur dann möglich, wenn das Zinn leicht und vollständig wiedergewonnen wird. Dies lässt sich dadurch erzielen, dass man für die Reduktion in salzsaurer Lösung so viel Zinn verwendet, dass ausschliesslich Zinnchlorür entsteht und noch etwas Zinn überschüssig bleibt. Aus solchen Zinnchlorür-Lösungen lässt sich das Zinn elektrolytisch weit leichter abscheiden als aus Zinnchlorid enthaltenden Laugen, und gleichzeitig zeigt sich der Vorteil, dass die Zinnchlorür-Doppelsalze der Amine meist weit leichter löslich sind als die entsprechenden Zinnchlorid-Verbindungen. Nach Beendigung der rein chemischen Reduktion wird das Zinn aus der salzsauren Lösung mit einer kathodischen Stromdichte bis zu 1800 Amp. auf 1 qm ohne Stromverlust durch Wasserstoff-Entwicklung ausgefällt und die entzinnte Lauge, welche die salzsauren Salze der Amine enthält, in geeigneter Weise weiter verarbeitet.

Ein ganz ähnliches Ziel steckt sich das D. R.-P. Nr. 127815 (1901) von C. F. Boehringer & Söhne mit dem Patentanspruch: **Verfahren zur Reduktion aromatischer Nitrokörper zu den entsprechenden Aminen,** darin bestehend, dass man auf die Nitroverbindungen in saurer Flüssigkeit Kupfer einwirken lässt. Die Nitrokörper sind ausgesprochene Oxydationsmittel und werden in sauren Flüssigkeiten nicht bloss durch solche Metalle zu Aminen reduziert, welche mit verdünnten Säuren leicht Wasserstoff entwickeln, sondern auch durch Kupfer. Dieser Umstand bietet deswegen technische Vorteile, weil das Kupfer besonders leicht und vollkommen durch elektrolytische Fällung aus der Lauge wieder zu gewinnen ist.

Das Verfahren des D. R.-P. Nr. 127727 (1900) der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning zur **Herstellung von Azoxykörpern auf elektrolytischem Wege** vermeidet die Anwendung von Diaphragmen auf Grund der Beobachtung, dass aromatische Nitrokörper in wässerig-alkalischer Suspension an einer Kathode von grosser Oberfläche zu Azoxykörpern reduziert werden, ohne dass die im nämlichen Raum untergebrachte Anode eine störende Wirkung ausübt. Diese durch die Patentbeschreibung bekannt gegebene Thatsache ist übrigens schon in der Zeitschr. f. Elektroch. **7**, 337 (1900) durch W. Löb mitgeteilt, der angiebt, dass bei der elektrolytischen Reduktion von Nitrobenzol zu Azoxybenzol ein Diaphragma entbehrlich ist, wenn das Nitrobenzol in wässeriger Alkalilauge durch ein Rührwerk suspendiert wird. E.

J. Tafel hat im Verein mit einigen Mitarbeitern seine Untersuchungen über die **elektrolytische Reduktion von Carbonylverbindungen** in schwefelsaurer Lösung an Bleikathoden nach verschiedenen Richtungen hin fortgesetzt.

In einer Veröffentlichung von J. Tafel und L. Reindl: Elektrolytische Reduktion einiger cyklischer Ureïde (Ber. **34**, 3286 [1901]) wird nachgewiesen, dass die Parabansäure sich ganz analog der Barbitursäure verhält. (Siehe J. Tafel und Weinschenk, Ber. **33**, 3383 [1900]; Zeitschr. f. Elektroch. **7**, 800.)

$$\begin{array}{c} NH - CO \\ | \qquad | \\ CO \quad CH_2 \\ | \qquad | \\ NH - CO \\ \text{Barbitursäure} \end{array} + \left\{ \begin{array}{l} 4H = \begin{array}{c} NH - CH_2 \\ | \qquad | \\ CO \quad CH_2 \\ | \qquad | \\ NH - CO \\ \text{Hydrouracil} \end{array} + H_2O. \\ 8H = \begin{array}{c} NH - CH_2 \\ | \qquad | \\ CO \quad CH_2 \\ | \qquad | \\ NH - CH_2 \\ \text{Trimethylenharnstoff} \end{array} + 2H_2O. \end{array} \right.$$

$$\begin{array}{c} NH - CO \\ | \qquad \\ CO \qquad \\ | \qquad \\ NH - CO \\ \text{Parabansäure} \end{array} + \left\{ \begin{array}{l} 4H = \begin{array}{c} NH - CH_2 \\ | \qquad | \\ CO \qquad \\ | \qquad | \\ NH - CO \\ \text{Hydantoïn} \end{array} + H_2O. \\ 8H = \begin{array}{c} NH - CH_2 \\ | \qquad | \\ CO \qquad \\ | \qquad | \\ NH - CH_2 \\ \text{Aethylenharnstoff} \end{array} + 2H_2O. \end{array} \right.$$

Etwas anders verläuft die Reduktion von Dialursäure, welche ausser sehr wenig Oxytrimethylenharnstoff reichlich Trimethylenharnstoff und Hydrouracil liefert:

$$\underset{\text{Dialursäure}}{\begin{array}{ll} NH & -CO \\ | & \;| \\ CO & CH\cdot OH \\ | & \;| \\ NH & -CO \end{array}} + \left\{ \begin{array}{l} 8H = \underset{\text{Oxytrimethylenharnstoff}}{\begin{array}{ll} NH & -CH_2 \\ | & \;| \\ CO & CH\cdot OH \\ | & \;| \\ NH & -CH_2 \end{array}} + 2H_2O. \\ 10H = \underset{\text{Trimethylenharnstoff}}{\begin{array}{ll} NH & -CH_2 \\ | & \;| \\ CO & CH_2 \\ | & \;| \\ NH & -CH_2 \end{array}} + 3H_2O. \\ 6H = \underset{\text{Hydrouracil}}{\begin{array}{ll} NH & -CH_2 \\ | & \;| \\ CO & CH_2 \\ | & \;| \\ NH & -CO \end{array}} + 2H_2O. \end{array} \right.$$

Aus Uramil entsteht, neben amorphen Stoffen, als einziges krystallisierbares Produkt unter Ammoniakabspaltung Hydrouracil:

$$\underset{\text{Uramil}}{\begin{array}{ll} NH & -CO \\ | & \;| \\ CO & CH\cdot NH_2 \\ | & \;| \\ NH & -CO \end{array}} + 6H = \underset{\text{Hydrouracil}}{\begin{array}{ll} NH & -CH_2 \\ | & \;| \\ CO & CH_2 \\ | & \;| \\ NH & -CO \end{array}} + H_2O + NH_3.$$

Bei der Reduktion von Alloxan bildet sich unter beträchtlicher, jedoch schwankender Abscheidung von Alloxantin (dem α-Pinakolin des Alloxans) in geringer Menge Hydrouracil:

$$2\underset{\text{Alloxan}}{\begin{array}{ll} NH & -CO \\ | & \;| \\ CO & C(OH)_2 \\ | & \;| \\ NH & -CO \end{array}} + 2H = \underset{\text{Alloxantin}}{\begin{array}{ll} NH & -CO \\ | & \;| \\ CO & C \\ | & \;| \\ NH & -CO \end{array} \!\!>\! O \!<\!\! \begin{array}{ll} CO & -NH \\ | & \;| \\ C & CO \\ | & \;| \\ CO & -NH \end{array}} + 3H_2O,$$

$$\begin{array}{ll} NH & -CO \\ | & \;| \\ CO & C(OH)_2 \\ | & \;| \\ NH & -CO \end{array} + 8H = \begin{array}{ll} NH & -CH_2 \\ | & \;| \\ CO & CH_2 \\ | & \;| \\ NH & -CO \end{array} + 3H_2O.$$

Ueber die elektrolytische Reduktion des Strychnins und Brucins liegen schon Angaben von J. Tafel vor (A. **301**, 291 [1898]; A. **304**, 24 [1899]; B. **33**, 2216 [1900]), wonach aus Strychnin in schwefelsaurer Lösung an Bleikathoden Tetrahydrostrychnin und Strychnidin, aus Brucin Tetrahydrobrucin entsteht. Jetzt wird von J. Tafel und R. Naumann gezeigt (B. **34**, 3291 [1901]), dass Tetrahydrostrychnin das Hauptprodukt der Reduktion des Strychnins bei niederer Temperatur ist, während mit steigender Temperatur die Menge des Strychnidins, welches durch Wasserabspaltung aus dem zunächst auftretenden Tetrahydrostrychnin sich bildet, stetig wächst:

$$\underset{\text{Strychnin}}{(C_{20}H_{22}ON)\!\!<\!\!\begin{array}{l} CO \\ | \\ N \end{array}} + 4H = \underset{\text{Tetrahydrostrychnin}}{(C_{20}H_{22}ON)\!\!<\!\!\begin{array}{l} CH_2\cdot OH \\ NH \end{array}}$$

$$= H_2O + \underset{\text{Strychnidin}}{(C_{20}H_{22}ON)\!\!<\!\!\begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ N \end{array}}.$$

Das Verhalten des Brucins ist analog und unterscheidet sich wesentlich nur dadurch, dass aus dem Tetrahydrobrucin nicht schon unter dem Einflusse der Schwefelsäure Wasser abgespalten wird, sondern erst, wenn es in trockenem Zustande über 200° erhitzt wird, so dass also Brucidin nicht unter den Produkten der elektrolytischen Reduktion des Brucins auftritt.

$$\underset{\text{Brucin}}{[C_{20}H_{20}(OCH_3)_2ON]\!\!<\!\!\begin{array}{l} CO \\ | \\ N \end{array}} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \underset{\text{Tetrahydrobrucin}}{[C_{20}H_{20}(OCH_3)_2ON]\!\!<\!\!\begin{array}{l} CH_2\cdot OH \\ NH \end{array}}$$

$$\downarrow$$

$$\underset{\text{Brucidin}}{[C_{20}H_{20}(OCH_3)_2ON]\!\!<\!\!\begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ N \end{array}}.$$

Im Anschlusse an diese Arbeit sind auch Versuche über das Verhalten dreier China-Alkaloïde, des Chinins, Cinchonins und Cinchonidins, bei der elektrolytischen Reduktion ausgeführt worden. Die Reduktion gelingt leicht, und es werden von allen drei Basen übereinstimmend auf 1 Mol. 4 At. Wasserstoff aufgenommen. In keinem Falle konnten jedoch krystallisierbare, gut gekennzeichnete Produkte gewonnen werden.

Gemeinschaftlich mit M. Stern hatte J. Tafel (B. **33**, 2224 [1900]) nachgewiesen, dass Succinimid bei der elektrolytischen Reduktion hauptsächlich Pyrrolidon, ganz untergeordnet Pyrrolidin liefert:

$$\underset{\text{Succinimid}}{\begin{array}{l} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-CO \end{array}\!\!>\!NH} + \left\{ \begin{array}{l} 4H = \underset{\text{Pyrrolidon}}{\begin{array}{l} CH_2-CH_2 \\ | \\ CH_2-CO \end{array}\!\!>\!NH} + H_2O \\ 8H = \underset{\text{Pyrrolidin}}{\begin{array}{l} CH_2-CH_2 \\ | \\ CH_2-CH_2 \end{array}\!\!>\!NH} + 2H_2O. \end{array} \right.$$

Wie aus den neuen Untersuchungen von J. Tafel und K. Eckstein (B. **34**, 3274 [1901]) hervorgeht, verhält sich das dem Succinimid ähnlich gebaute Camphersäureimid analog, jedoch bildet sich das dem Pyrrolidin entsprechende Camphidin reichlicher und es treten naturgemäss zwei isomere Camphidone auf:

$$
\begin{array}{l}
\text{Camphersäureimid:}\quad
\begin{array}{ccc}
 & CH_3 & \\
CH_2 - & C & - CO \\
| & CH_3 \cdot C \cdot CH_3 & NH \\
CH_2 - & CH & - CO
\end{array}
+ \left\{
\begin{array}{l}
4H = \begin{array}{ccc}
 & CH_3 & \\
CH_2 - & C & - CH_2 \\
| & CH_3 \cdot C \cdot CH_3 & NH \\
CH_2 - & CH & - CO
\end{array}
\text{ bezw. }
\begin{array}{ccc}
 & CH_3 & \\
CH_2 - & C & - CO \\
| & CH_3 \cdot C \cdot CH_3 & NH \\
CH_2 - & CH & - CH_2
\end{array}
+ H_2O \quad \text{(Camphidon)} \\
8H = \begin{array}{ccc}
 & CH_3 & \\
CH_2 - & C & - CH_2 \\
| & CH_3 \cdot C \cdot CH_3 & NH \\
CH_2 - & CH & - CH_2
\end{array}
+ 2H_2O. \quad \text{(Camphidin)}
\end{array}
\right.
\end{array}
$$

Camphersäureimid — Camphidon — Camphidin

Die beiden Camphidone werden als α- und β-Produkt unterschieden, ohne dass einstweilen festgestellt ist, welche der beiden Formeln der α- und welche der β-Verbindung zukommt. Eine Reduktion der beiden Camphidone zu Camphidin gelingt weder auf elektrolytischem noch auf rein chemischem Wege, und es erscheint deshalb wahrscheinlich, dass nur diejenigen Säureimidmolekel in Camphidin verwandelt werden, bei welchen der Wasserstoff zufällig beide Carbonylgruppen gleichzeitig angreift.

Die Darstellungsverfahren für Camphersäureimid und seine Reduktionsprodukte Camphidon und Camphidin, sowie die Eigenschaften der neuen Stoffe finden sich genau beschrieben. Nach Versuchen von Schmiedeberg wirken Camphidone und Camphidin dem Campher physiologisch ähnlich, und da sie in Wasser löslich sind, lässt sich eine pharmazeutische Verwertung dieser Reduktionsprodukte des Camphers erwarten. C. F. Boehringer & Söhne haben sich das Verfahren der elektrolytischen Reduktion des Camphersäureimids in saurer Lösung zu Champhidon und Camphidin durch das D. R.-P. Nr. 126196 (1900) schützen lassen. E.

J. Walker und J. S. Lumsden haben (Journ. Chem. Soc. London **79**, 1197) die schon früher von G. Komppa (Ber. **34**, 900 [1901]; Zeitschr. f. Elektroch., Ref. **7**, 761) ausgeführte **Synthese der *n*-Dekandicarbonsäure** (Dekamethylendicarbonsäure) noch einmal eingehend untersucht. Bei der Elektrolyse des Kaliumsalzes des sauren Aethylesters der Pimelinsäure entsteht ganz analog den übrigen Fällen der Synthese von Crum Brown und J. Walker als Hauptprodukt *n*-Dekandicarbonsäurediäthylester, als Nebenprodukt *n*-Pentencarbonsäureäthylester;

$$
2\begin{array}{l} CH_2 \cdot COOC_2H_5 \\ | \\ (CH_2)_3 \\ | \\ CH_2 \cdot COO - \end{array}
= 2CO_2 + \begin{array}{l} CH_2 \cdot COOC_2H_5 \\ | \\ (CH_2)_8 \\ | \\ CH_2 \cdot COOC_2H_5 \end{array} ;
$$

$$
2\begin{array}{l} CH_2 \cdot COOC_2H_5 \\ | \\ (CH_2)_3 \\ | \\ CH_2 \cdot COO - \end{array}
= CO_2 + \begin{array}{l} CH_2 \cdot COOC_2H_5 \\ | \\ (CH_2)_3 \\ | \\ CH_3 \cdot COOH \end{array}
+ \begin{array}{l} CH_2 \cdot COOC_2H_5 \\ | \\ (CH_2)_2 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH_2 \end{array}
$$

E.

Elektrolytische Hydrierung, Reduktion und Oxydation organischer Verbindungen will Dr. R. Nithack nach den Angaben des D. R.-P. Nr. 123554 (1899) in der Weise erzielen, dass er aus Gemischen der betreffenden organischen Stoffe mit Leitern erster Klasse Elektroden formt, die dann in geeigneten Elektrolyten als Kathoden oder Anoden dienen. Graphit und organische Verbindungen werden in Gestalt feinen Pulvers gemischt und mit oder ohne Zusatz flüssiger Bindemittel unter hohem Druck in Formen gepresst. Soweit unsere Kenntnisse einen Schluss gestatten, dürfte das beschriebene Verfahren unpraktisch und nur einer sehr beschränkten Anwendung fähig sein.

Aktivierung von elektrolytisch gewonnenem Sauerstoff; D. R.-P. Nr. 117129 (1899) von C. F. Boehringer & Söhne. Es handelt sich um eine Verbesserung der anodischen Oxydationswirkung durch Zusatz von Mangansalzen zur Anodenflüssigkeit, wodurch Uebermangansäure gebildet wird, welche auf gelöste Stoffe oxy-

dierend wirkt und an der Anode stetig regeneriert wird im Sinne des Patentanspruchs: Verfahren zur Umwandlung von elektrolytisch gewonnenem Sauerstoff in chemisch wirksamen, darin bestehend, dass man dem Anodenelektrolyten neben der zu oxydierenden Substanz bei Gegenwart einer Sauerstoffsäure Mangansalze zufügt, welche durch ihre Fähigkeit, den durch Elektrolyse erzeugten Sauerstoff intermediär zu binden und in der Form von chemisch reaktionsfähigem wieder abzugeben, als Sauerstoffüberträger funktionieren, so dass die elektrolytische und chemische Oxydation gleichzeitig und nebeneinander verläuft.

P. Pierron (Bull. Soc. Chim. Paris **25**, 852 bis 854) hat das **elektrolytische Oxydationsverfahren**, wonach K. Elbs aus *p*-Nitrotoluol *p*-Nitrobenzylalkohol erhalten hat (Zeitschr. f. Elektroch. **2**, 532),

$$\underset{(4)}{NO_2} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(1)}{CH_3} + O = \underset{(4)}{NO_2} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(1)}{CH_2OH},$$

auf das *o*- und das *m*-Nitrotoluol übertragen.

Das *o*-Nitrotoluol verhält sich analog der *p*-Verbindung und liefert *o*-Nitrobenzylalkohol, das *m*-Nitrotoluol dagegen wird eine Stufe weiter oxydiert und giebt *m*-Nitrobenzylaldehyd:

$$\underset{(3)}{NO_2} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(1)}{CH_3} + 2O = \underset{(3)}{NO_2} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(1)}{CHO} + H_2O.$$

In beiden Fällen tritt beträchtliche Verharzung ein, und die Ausbeuten sind noch geringer als bei der Oxydation des *p*-Nitrotoluols.

E.

METALLE.

Die physikalischen Eigenschaften gewisser Aluminiumlegierungen und einige Mitteilungen über Leitungen aus Aluminium. Von E. Wilson. Journ. of Inst. of Electr. Eng., Febr. 1902, S. 321. In einem Vortrag vor der Institution of Electrical Engineers berichtet Wilson über Versuche, die mit reinem Handelsaluminium von 99,6 % *Al* und leichten Aluminiumlegierungen angestellt wurden, in welch letzteren Aluminium durch geringe Mengen von Kupfer, Zink, Nickel, Nickel und Kupfer, Nickel und Eisen, Nickel und Zink, Kupfer und Zink, Eisen und Mangan verunreinigt war. Tabellen veranschaulichen die Versuchsergebnisse. Ausführlich wird auf die Frage der Verwendbarkeit des Aluminiums zu elektrischen Leitungen eingegangen, und äussert sich der Redner günstig für die Anwendbarkeit dieses Metalles zu solchen Leitungen.

v. K.

Aluminium: Mitteilungen über seine Produktion, seine Eigenschaften und Verwendung. Von W. Murray Morrison. Journ. of Inst. of Electr. Eng., Febr. 1902, S. 400. Der Verfasser schildert zunächst die Kraftanlage der bekannten Werke von Foyers und geht dann über zu den Gewinnungsmethoden und zu den verschiedenen Arten der Verwendung des Aluminiums (zu Gebrauchsgegenständen, in der Stahlfabrikation, zu Reduktions- und Erhitzungszwecken nach Goldschmidt, zur Herstellung von leichten Legierungen mit nicht mehr als 10 % anderer Metalle und schweren Legierungen mit nur bis zu 10 % Aluminium). Eingehend wird die Verwendbarkeit dieses Metalles zu elektrischen Leitungen besprochen. An der Hand von Tabellen werden die für die Leitfähigkeit in Frage kommenden Eigenschaften von Kupfer und Aluminium verglichen. Der Verfasser hat sich früher sehr skeptisch gegenüber der Anwendbarkeit des Aluminiums zu elektrischen Leitungen verhalten, hat aber während sechs Jahren mit diesen Leitungen so gute Erfahrungen gemacht, dass er jetzt zu der Ansicht gelangt ist, Aluminium könne mit Vorteil zu solchen Zwecken verwandt werden.

v. K.

Reduction of complex ores. El. World and Eng. **39**, 265 (1902). Die auf Seite 160 in Aussicht gestellte Besprechung unterbleibt, weil das Verfahren identisch ist mit dem auf Seite 829 (1901) dieser Zeitschrift besprochenen, wo schon ausführlich auf dasselbe eingegangen worden ist. Nach der vorliegenden Mitteilung wird zum Chlorieren der Erze nicht Chlor, sondern Chlorschwefel genommen.

v. K.

Ueber passives Eisen. Von A. Finkelstein. (Zeitschr. f. physik. Chemie **39**, 91—110 [1901].) Verf. untersucht nach einer von Nernst angegebenen Methode die Polarisationskapazität passiven Eisens. Der Versuch ergab, dass eine Zelle, gebildet aus HNO_3 mit Eisenelektroden, durch einen Kondensator von grosser Kapazität, ohne nebengeschalteten Widerstand, zu kompensieren ist, wenn die verwendeten Ströme sehr schwach sind, d. h. die Elektrode aus passivem Eisen verhält sich wie eine Elektrode aus *Pt* oder einem andern Edelmetall. Hieraus zieht Verf. den Schluss, dass passives Eisen von keiner schlecht leitenden Oberflächenschicht bedeckt ist. Messungen in Salpetersäure verschiedener Konzentration ergaben die Unabhängigkeit der Kapazität vom Elektrolyten, wonach das elektromotorisch wirksame Ion nur das Sauerstoffion sein könnte, welches aus dem Wasser mit praktisch unendlicher Geschwindigkeit nachgeliefert, bezw. von ihm aufgenommen wird; danach müsste dann passives Eisen als eine Sauerstoff- und nicht als Eisenelektrode angesehen werden. Nimmt man eine Oxydschicht an, dann müsste sie

metallisch leiten und ausserdem O zu lösen im stande sein. Ein Oxyd mit solchen Eigenschaften erlaubt aber die Methode nicht, von einem Edelmetall zu unterscheiden. Zudem wird Eisen auch durch Cyankali passiviert, und diese Passivität ist sicher weder durch Bildung einer Oxydschicht noch durch Sauerstoffbeladung zu erklären, da Cyankali reduzierend, nicht oxydierend wirkt. Die Messung des elektromotorischen Verhaltens von passivem Eisen gegen Eisenlösungen scheitert daran, dass passives Eisen, in eine Eisenlösung gebracht, sofort seine Passivität verliert, wenn kein Oxydationsmittel anwesend ist. Verf. beschränkt sich daher, ausgehend von der bekannten Thatsache, dass eine Elektrode aus gewöhnlichem Eisen gegen eine Ferri- stets negativer als gegen eine gleich konzentrierte Ferrosalzlösung ist, darauf, die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft des gewöhnlichen Eisens vom Oxydationszustand der Eisenlösung zu untersuchen, und findet, dass die in das stärker oxydierte Gemisch von $Fe^{\cdot\cdot}$- und $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Salz tauchende Elektrode nicht allein stets die negativere ist, sondern dass auch ihr Potential andauernd sinkt, während sie sich gleichzeitig auflöst. Es hatte den Anschein, als ob sie die in ihre Nähe gelangenden Schichten der Lösung reduzierte und dabei selbst edler wurde. Eisen lässt sich also in Ferrilösung passivieren. Aus den Messungen scheint hervorzugehen, dass die Passivität das Endglied der Zustände ist, die es annimmt, wenn man in der umgebenden Lösung das Konzentrationsverhältnis $\frac{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}{Fe^{\cdot\cdot}}$ bis zu hohen Werten dieses Quotienten steigert, wonach dann die Passivität mit einer Oxydbildung nichts zu thun haben würde. — Den Verlauf kathodischer Zersetzungskurven (von Ferrilösungen), die ausgeprägte Knickpunkte aufweisen, erklärt Verf. so, dass sich Eisen in einer edeln — passiven — Modifikation ausscheidet und ausserordentlich schnell in die aktive übergeht, die sich in der Ferrilösung unter Reduktion auflöst. Allerdings konnte diese Abscheidung weder an Gold- noch an Platinelektroden sichtbar beobachtet werden. Dagegen scheinen die anodischen Zersetzungskurven von Ferrolösungen ein wirklicher Beweis dafür zu sein, dass Eisen nicht durch eine Oxydschicht passiviert wird. Denn das Bildungspotential passiven Eisens (in 0,2- und 2,0-norm. H_2SO_4 sowie in schwefelsaurer 0,2- und 1,0-norm. $Fe_2(SO_4)_3$-Lösung) war unabhängig von der Konzentration der Wasserstoffionen, dagegen abhängig von der Konzentration der Fe-Ionen (0,02 Volt für die Zehnerpotenz des Eisengehalts). Zum Schlusse stellt Verf. eine Hypothese über die Natur des passiven Eisens auf, wonach dieses dreiwertiges Eisen in metallischem Zustand ist, und kann damit die meisten Resultate seiner Arbeit gut deuten. Bei der Erklärung anderer Thatsachen aber lässt die Hypothese vollständig im Stich.

H. Wolf.

BUNSEN-GESELLSCHAFT?

Es ist zweifellos richtig, dass die Ziele unserer Gesellschaft in Hinblick auf deren Entwicklung in den letzten Jahren erweiterungsfähig und -bedürftig sind, ja man kann behaupten, dass, falls wir nicht auf das gesamte Gebiet der physikalischen Chemie Hand legen, über kurz oder lang ein anderer Verein mit entsprechenden Zielen entstehen kann und muss.

Es ist darum nicht nur eine einfache Forderung weiser Vorsicht, sondern sogar das Gebot zwingender Notwendigkeit, **dass wir unsere Statuten im Einklang mit unseren neuen Zielen ändern und dadurch der Entstehung eines Konkurrenzvereines, der ja doch nur eine uns allen unerwünschte Zersplitterung der Kräfte bedeuten würde, im Keime ersticken.**

Was Herr Professor Ostwald hierüber und hierfür im allgemeinen in seiner vorjährigen Rede auf Bunsen erörterte, und Herr Professor Bredig im Anschluss daran im einzelnen noch weiter ausführte, darin sind sich beinahe alle Mitglieder der Gesellschaft, soweit sie wenigstens bisher das Wort ergriffen haben, einig. Nicht aber in einem anderen Punkte, dem ich im Gegensatze zu einer bisher geäusserten Meinung durchaus nicht eine so geringe Bedeutung zusprechen möchte. Das ist nämlich **die Wahl des Namens.** Der Name einer Gesellschaft erscheint mir nach aussenhin als ihr Programm. Wer in eine Gesellschaft eintreten will, hört zuerst nur ihren Namen, und wird erst nach seinem Eintritt mit ihren Statuten und Einrichtungen näher bekannt, so dass kaum daran zu zweifeln ist, dass der Name einer Gesellschaft den Inhalt ihrer Statuten und Einrichtungen präcisieren muss.

In unserem Falle unterliegt nun die Wahl des Namens, wie sich bisher gezeigt hat, ganz besonderen Schwierigkeiten. Das darf uns aber durchaus nicht abschrecken, die Wahl eines Namens nach bestem Können vorzunehmen, da wir sonst eventuell Gefahr liefen, die Erweiterung der Ziele unserer Gesellschaft ganz fallen lassen zu müssen.

Erinnere man sich doch der Schwierigkeiten, die bei Gründung des Deutschen Reiches die Titulatur des Primus der deutschen Fürsten ob, „Kaiser von Deutschland" oder „Deutscher Kaiser" gemacht hat. Man hat damals doch den richtigen Namen im Interesse der Sache finden können!

Es ist bisher nur ein Name in Vorschlag gebracht worden, das ist die Anregung, die Deutsche Elektrochemische Gesellschaft zum Andenken an den grossen Namen Bunsen in „Deutsche Bunsengesellschaft" umzutaufen.

Die Gründe, die Herr Professor Ostwald ursprünglich und in Erwiderung von Einwänden dargelegt hat, finden, wie ich gestehen muss, voll und ganz meine Billigung, und ich würde mich mit einer Verwirklichung jenes Planes durchaus befreunden können. Ich glaube aber dennoch, dass diese Verwirklichung daran scheitern kann, dass ein Name gewählt würde, der nicht direkt aus der Sache herausgewachsen ist.

Ich wüsste einen Vorschlag, der diesen Bedenken gerecht wird, ohne dass man darauf zu verzichten brauchte, in Ehrung eines grossen Namens die neuen Ziele unserer Gesellschaft in dem alten Namen mitzubezeichnen. Es wäre der Ausweg, den alten Namen und den neuen Vorschlag miteinander zu verbinden und die Gesellschaft **„Deutsche Elektrochemische Bunsen-Gesellschaft"** zu nennen. Diese giebt dann das Vereinsorgan, **„Die Zeitschrift für angewandte physikalische Chemie"**, heraus.

Ich glaube, durch diese Aenderungen würde den Anschauungen aller Parteien Rechnung getragen, insbesondere aber würde der Name „Bunsen" in eine gewisse organische Verbindung mit der „Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft" gebracht. Nachdem Bunsen nicht nur Physikochemiker, sondern auch präparativer Elektrochemiker — ich erinnere nur an die elektrolytische Darstellung des Chroms und Magnesiums — ferner auch der Schöpfer jener galvanischen Zelle war, die zu den Zeiten, wo es noch keine Dynamomaschine gab, die einzige Quelle starker Ströme bildete, so nehme ich an, dass auch der „praktische Techniker" nichts dagegen einzuwenden hat, wenn unser Altmeister immer in Zusammenhang mit der Elektrochemie genannt wird. Auch die von Herrn Professor Abegg für den neuen Zeitschriftentitel geforderten Eigenschaften der Prägnanz, der zutreffenden Bezeichnung des Inhalts, der Kontinuität mit der Vergangenheit dürften durch obige Amendements berücksichtigt sein.

Allerdings verhehle ich mir nicht, dass auch gegen diese Benennung schliesslich noch Einwände möglich sind. Es liegt in der Zusammensetzung der Namen die Eigentümlichkeit, dass die durch den Namen Bunsen bezeichnete Erweiterung unserer Ziele durch das Attribut „Elektrochemisch" wieder im alten Sinne beschränkt wirkt, und sodann hätte es eben wenig Sinn, dass das Wort Bunsen überhaupt in Aufnahme gebracht wird. Und falls diese Namenbildung nur als eine Ueberleitung zu einer späteren Benennung „Bunsen-Gesellschaft" dienen sollte, möchte mancher sagen, dass man diese Zwischenstufe überhaupt unterlassen sollte.

Sollte man sich wirklich mit keinem dieser Vorschläge befreunden können, dann wäre es vielleicht am zweckmässigsten, gerade im Hinblick auf Herrn Professor Ostwalds jüngste Aeusserungen (diese Zeitschrift **8**, 10, S. 135 linke Spalte, Zeile 10 von oben), „dass es bei dem Antrage unverhältnismässig viel mehr auf die Sache als auf den Namen ankommt", eine ganz andere, die erweiterten Ziele allerdings vollständig deckende Benennung in Erwägung zu ziehen. Ich meine nämlich, der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft den Namen **„Deutsche physikalisch-chemische Gesellschaft"** zu geben. Gegen diesen Namen liesse sich, wie mir scheint, sachlich gar nichts einwenden, und praktisch sicherlich viel weniger als gegen den Namen „Deutsche Bunsen-Gesellschaft". Er deckt sich vollständig mit den neuen Zielen der Gesellschaft und ist nach aussenhin ein neutraler, jedem leicht verständlicher Ausdruck. Mit dem Namen „Deutsche Bunsen-Gesellschaft" verbindet er höchstens den Nachteil, dass er, wie diese, die Verbindung mit der Vergangenheit aufgiebt. Die Zeitschrift würde, falls man sie nicht „Zeitschrift für angewandte physikalische Chemie" benennen wollte, den Titel **„Berichte der Deutschen physikalisch-chemischen Gesellschaft"** führen können.

Ich habe mir erlaubt, meine Gedanken deshalb zum Ausdruck zu bringen, weil ich bemerkt zu haben glaubte, dass man diese Frage trotz des von Herrn Professor Abegg im Vorjahre gestellten Schlussantrages noch nicht in genügendem Umfange diskutiert hat. Es würde mich, und gewiss noch viele andere Mitglieder freuen, wenn die von Herrn Professor Ostwald angeregte Frage, welche unbestreitbar für die Gesellschaft von vitalstem Interesse ist, von dem Plenum auf der diesjährigen Versammlung in einer zweckmässigen Weise verbeschieden würde.

Ich möchte noch gestehen, dass mir von allen Lösungen als die beste ein radikaler Schritt erscheinen würde, wie er in der letzten Form ausgedrückt ist. Selbstverständlich begrüsse ich aber jede Lösung, welche eine Erweiterung der Ziele unserer Gesellschaft nach der physikalisch-chemischen Seite hin bedeutet.

Dr. Max Buchner,
Vorstand der elektrochemischen Abteilung
von C. F. Böhringer & Söhne, Mannheim-Waldhof.

Berichtigung. In dem Briefe von Haber, S. 207, Zeile 7 vor Schluss muss es statt „organisch-präparativ" heissen: „anorganisch-präparativ".

PREISAUFGABE DER TECHNISCHEN HOCHSCHULE BERLIN FÜR DIE ABTEILUNG FÜR CHEMIE UND HÜTTENKUNDE.

Das in einer der deutschen Patentschriften

1. O. Lindemann . . . D. R.-P. Nr. 81640/1894,
2. O. Frank . . . . . „ „ 95720/1895,
3. Siemens & Halske . . „ „ 88202/1896,
4. C. Höpfner . . . . „ „ 101177/1895

vorgeschlagene Verfahren zur Erzeugung von Zink auf elektrolytischem Wege ist in kleinerem Maassstabe durch Laboratoriumsversuche nachzuprüfen und soweit als angängig, auf seine Bedeutung für die Zinkgewinnung im Grossbetriebe zu untersuchen. Es bleibt dem Bewerber unbenommen, nach Auswahl nicht nur eines, sondern auch mehrere der genannten Verfahren zu

prüfen. Gewicht zu legen ist auf die Beobachtung des Einflusses der Stromdichte, der Badspannung der Konzentration, sowie der Verunreinigungen des Elektrolyten u. s. w. Die Zusammensetzung, sowie die Verunreinigungen des Elektrolyten nach Einwirkung des Stromes, die Zusammensetzung des ausgeschiedenen Zinks u. s. w. ist durch quantitative Bestimmungen zu kontrollieren.

Bedingungen für die Preisbewerbung. Nur die Studierenden (nicht Hospitanten) der Technischen Hochschule zu Berlin sind zur Preisbewerbung berechtigt. (Es wird die Beteiligung nur solchen Studierenden empfohlen, die den regulären Studiengang bereits abgeschlossen haben.) Die Lösungen müssen eigene Ausarbeitungen der Verfasser sein, und müssen bis zum 1. Mai 1903, unter der Adresse des Abteilungs-Vorstehers, versiegelt und mit einem Kennwort versehen, in dem Sekretariat der Hochschule eingeliefert werden. Der Lösung ist in versiegeltem Umschlage, der aussen dasselbe Kennwort aufweisen muss, welches die Ausarbeitung trägt, ein Zettel beizufügen, auf welchem der Name des Verfassers, die Bezeichnung als Studierender der Technischen Hochschule, sowie die eidesstattliche Versicherung steht, dass die Anfertigung der Arbeit selbständig und ohne fremde Beihilfe erfolgt ist. Die genannte Versicherung ist ausserdem dem Text der Arbeit, sowie jeder der dazugehörigen Beilagen (Zeichnung) beizufügen, wobei an Stelle des Namens „der Bewerber“ zu setzen ist. (Die Verkündigung der Preise findet am 1. Juli 1903 statt.)

PATENTNACHRICHTEN

für die elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Anmeldungen.

(Text und Abbildungen dieser Anmeldungen können im Patentamte eingesehen werden. Bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Datum der Auslage ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig. Auszüge aus diesen Anmeldungen können von den Abonnenten dieser Zeitschrift durch Vermittlung der Verlagsbuchhandlung bezogen werden.)

Am 6. Februar 1902:

Nahnsen, Magdeburg, Verfahren zur Beseitigung der bei Verarbeitung von Mineralien (Kalisalzen) entstehenden Abfall-Laugen. Zusatz zu Patent Nr. 123289. P. 12704 vom 1. 7. 01. Kl. 5b.

Deutsche Solvaywerke, A.-G., Bernburg, Verfahren zur Zersetzung des bei der Pottaschedarstellung nach dem Magnesiaverfahren als Zwischenprodukt auftretenden Kaliummagnesiumcarbonates. D. 11906 vom 5. 10. 01. Kl. 12l.

Gahl, Hagen i. W., Verfahren zur Herstellung von Silberelektroden für alkalische Stromsammler. G. 15748 vom 1. 6. 01. Kl. 21b.

Heinicke, Schöneburg, Sammlerelektrode mit zickzackartig gestaltetem und mit Durchbrechungen versehenem, leitendem Masseträger. H. 25616 vom 14. 3. 01. Kl. 21b.

The Intractable Ore Treatment Comp., Lim., London, Verhüttung von arsen-, antimon- und tellurhaltenden Schwefelerzen. Zusatz zu Patent Nr. 124886. P. 11428 vom 22. 3. 00. Kl. 40a.

Am 10. Februar 1902:

Peters, Westend-Berlin, Verfahren zur Formierung positiver Planté-Polelektroden unter Anwendung verdünnter Ammoniaklösung. P. 12673 vom 20. 6. 01. Kl. 21b.

Jordan, New York, Kollergang zum Zerkleinern und gleichzeitigen Amalgamieren von Erzen. J. 5968 vom 19. 11. 00. Kl. 40a.

Pape und Vetter, Hamburg, Verfahren zum Abrösten von fein zerkleinertem Sulfiderz. P. 12486 vom 20. 4. 01. Kl. 40a.

Am 13. Februar 1902:

Erdmann, Halle a. S., Verfahren zur Darstellung natriumpolysulfidhaltiger Salze aus Schweel- und Destillationsgasen. E. 7614 vom 2. 5. 01. Kl. 12i.

Timm, Hamburg, Verfahren zur Abscheidung von Sauerstoff aus Luft. T. 7403 vom 4. 3. 01. Kl. 12i.

The British Cyanides Comp., Lim., Oldburg, Verfahren zur Herstellung der Cyanide der Alkalien aus metallischen Cyanidverbindungen. B. 29081 vom 19. 4. 01. Kl. 12k.

Kalle & Co., Biebrich, Verfahren zur Darstellung von Alkalisalzen der durch alkalische Hydrolyse des Caseïns entstehenden Spaltungsprodukte. Zusatz zu Anm. K. 19126. K. 21625 vom 18. 7. 01. Kl. 12p.

d'Arnoult, Paris, Verfahren zur Herstellung einer die Sammlerelektrode vollständig umschliessenden Celluloïdhülle. A. 7815 vom 14. 3. 01. Kl. 21b.

Heil, Frankfurt a. M., Verfahren, die Verwendung des Acetylens wohlfeiler und ausgiebiger zu gestalten. H. 25535 vom 7. 2. 00. Kl. 26c.

Müller, Leipzig-Volkmannsdorf, Verfahren zur Herstellung von galvanischen Metallniederschlägen. M. 20061 vom 25. 7. 01. Kl. 48a.

Paul, Aachen, Vorrichtung zum galvanischen Vergolden und zum Trocknen von Nadelöhren. P. 11909 vom 24. 9. 00. Kl. 48a.

Schelter & Giesecke, Leipzig, Verfahren zum Graphitieren von Wachsformen mittels einer Gebläsevorrichtung. Sch. 17866 vom 17. 10. 01. Kl. 48a.

Lange, Vesteras, Verfahren zum Löten von Aluminiumgegenständen mittels einer Aluminiumzinklegierung. L. 13958 vom 29. 1. 00. Kl. 49f.

Am 17. Februar 1902:

Hermite & Cooper, Paris, Verfahren zur Herstellung von Schwefelkupferbarren für Thermosäulen. H. 26319 vom 2. 2. 01. Kl. 21b.

Trachsel, Dresden, Verfahren zur Verarbeitung von Sammlerplatten auf metallisches Blei. T. 7502 vom 18. 4. 01. Kl. 40a.

Am 20. Februar 1902:

Speyerer & Co., Berlin, Verfahren zur Abscheidung des Sylvins aus dem natürlich vorkommenden Gemenge von Sylvin, Steinsalz und Kieserit (dem sogen. Hartsalze) und aus einem Gemenge von Sylvin und Steinsalz (dem sogen. Sylvinith). S. 15101 vom 17. 6. 01. Kl. 12l.

Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt, vorm. Roessler, Frankfurt a. M., Verfahren zur Herstellung von Emailflüssen in ununterbrochenem Betriebe. D. 11229 vom 7. 1. 01. Kl. 21h.

Mücke, Wien, Vorrichtung zur selbstthätigen Anregung der Rückkrystallisation von Salzen. M. 19227 vom 5. 2. 01. Kl. 34l.

Sanders, Blackhead, Vorrichtung zur Herstellung von Verbundraht. S. 15122 vom 22. 6. 01. Kl. 48a.

Am 24. Februar 1902:

Tommasi, Paris, Sammlerelektrode, deren Masseträger aus, von einem Metallrahmen umschlossenen, durch kleine Zwischenräume voneinander getrennten Metalllamellen besteht. T. 7340 vom 25. 1. 01. Kl. 21b.

Wichand, Lüneburg, Einrichtung zur Elektrizitätserzeugung mittels magnetische Felder durchströmender Flüssigkeiten. W. 16903 vom 9. 11. 00. Kl. 21g.

Gesellschaft zur Verwertung der Patente für Glaserzeugung auf elektrischem Wege, Becker & Co., G. m. b. H., Köln a. Rh., Elektrischer Schmelzofen für Glas und dergl. G. 14546 vom 6. 6. 00. Kl. 32a.

Erste elektrochemische Kunstanstalten, Storr & Stein, Berlin, Verfahren zur Herstellung metallischer Verzierungen auf keramischen Gegenständen. E. 7766 vom 13. 7. 01. Kl. 80b.

Am 27. Februar 1902:

Houard, Brookline, Verfahren zur Darstellung reiner Kohlensäure neben Natriumbisulfit aus Natriumkarbonat. H. 24207 vom 12. 6. 00. Kl. 12i.

Electro-Metallurgie, G. m. b. H., Berlin, Verfahren zur Erhöhung der Bearbeitungsfähigkeit von galvanisch stark vernickelten Blechen. E. 7879 vom 20. 9. 00. Kl. 48a.

Marxsohn, Grossgerau und Welte, Frankfurt a. M., Hänger für galvanische Bäder mit im Hängerunterteil drehbar gelagerten Warenhaken. W. 17792 vom 12. 6. 01. Kl. 48a.

Loescher, Marcinelle, Verfahren zur Herstellung einer Schmelze aus Hochofenschlacke, Kalk und Alkali. L. 14820 vom 26. 10. 00. Kl. 80b.

Am 3. März 1902:

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Herstellung von Sulfurylchlorid. B. 29327 vom 22. 5. 01. Kl. 12i.

Bénier, Paris, Thermoelektrische Batterie. B. 29168 vom 1. 5. 01. Kl. 21b.

Hansen und Petersen, Kopenhagen, Elektrischer Sammler. H. 25562 vom 6. 3. 01. Kl. 21b.

Becker, Köln, Elektrischer Glasschmelzofen. B. 26695 vom 2. 4. 00. Kl. 32a.

Pruszkowski, Schodnica, Verfahren zur Herstellung von Legierungen der Metalle der Eisengruppe mit Aluminium. P. 12547 vom 8. 5. 01. Kl. 40b.

Campbell und Yates, Manchester, Verfahren zum Verdampfen von Schwefel und anderen leicht entzündlichen Stoffen. C. 10126 vom 30. 8. 01. Kl. 45e.

Am 6. März 1902:

Vita, Friedenshütte, Verfahren zur Darstellung von Schwefelzink aus ammoniakalischen Zinklösungen unter gleichzeitiger Gewinnung von Cyanammonium. V. 4040 vom 17. 10. 00. Kl. 12n.

Gin, Paris, Verfahren zur Herstellung von Ferro-Silicium im elektrischen Ofen. G. 15556 vom 6. 4. 01. Kl. 18b.

International Acheson Graphite Comp., Niagara Falls, Verfahren zum Graphitieren von Kohle-Elektroden. J. 5974 vom 28. 11. 00. Kl. 21h.

Schuckert, Nürnberg, Verfahren zur Darstellung fein verteilten Kohlenstoffes. E. 7471 vom 6. 3. 01. Kl. 22f.

Meurant, Verfahren zur elektrolytischen Verzinkung von Eisen. M. 18341 vom 29. 6. 00. Kl. 48a.

Schwerin, Wildenhoff, Verfahren zur Reinigung von Zellkörpern und organischen kolloïdalen Körpern mit Hilfe des elektrischen Stromes. M. 17770 vom 31. 1. 00. Kl. 53i.

Fabrik elektrochemischer Produkte und komprimierter Gase, Gretler, Weber & Comp., Wetzikon, Verfahren zur Gewinnung von Kohlenoxyd, in schachtförmigen Kalkbrennöfen. F. 15108 vom 4. 6. 01. Kl. 80c.

Am 10. März 1902:

Zanner, Brüssel, Verfahren zur Gewinnung hochkonzentrierter Schwefelsäure aus Kammer-, bezw. Gloverturmsäure. Z. 3234 vom 1. 4. 01. Kl. 12i.

Roeder, Wien, und Grünwald, Oberlaa bei Wien, Verfahren zur Herstellung von Blausäure, bezw. Cyanalkalien. R. 15305 vom 23. 3. 01. Kl. 12k.

Keyser, Amsterdam, Verfahren zur Herstellung von Bogenlampenelektroden aus einem Carbid, welches von Wasser zersetzt wird. H. 26781 und 26782 vom 5. 10. 01. Kl. 21f.

Derselbe, Verfahren zur Herstellung luftbeständiger Carbidelektroden für Bogenlampen. H. 26804 vom 9. 10. 01. Kl. 26f.

Girlot, Jumet, Vorrichtung zum Erhitzen von Gegenständen im elektrolytischen Bade. Zus. zur Anm. G. 14937. G. 16139 vom 8. 7. 01. Kl. 21h.

Patenterteilungen.

Erteilt am 10. Februar 1902:

Hermite u. Cooper, Paris, Verfahren zur Herstellung homogener Röhren aus Schwefelkupfer für thermoelektrische Elemente. Nr. 129563. Kl. 21b.

Sudre u. Thierry, Paris, Verfahren zur Gewinnung von Ammoniak aus Destillationsrückständen vergorener Massen. Zusatz zu P. 125788. Nr. 129578. Kl. 23e.

Burgess, Village of Bradford, und Dunstan, Torento, Verfahren zum Reinigen von Acetylen. Nr. 129522. Kl. 26d.

Pape u. Henneberg, Hamburg, Verfahren zum Auslaugen von Erzen durch Vermahlen in einer Lösungsflüssigkeit. Nr. 129584. Kl. 40a.

Pearson, London, Verfahren zur Herstellung dünner Metallblätter. Nr. 129678. Kl. 49i.

Am 13. Februar 1902:

Edison, Llewellyn Park, Magnetischer Erzscheider mit ringförmigen, einander zugekehrten Magnetpolen. Nr. 129852. Kl. 1b.

Ivison y O. Neale, La Frontera, Verfahren und Apparat zum Altmachen von alkoholischen Flüssigkeiten, insbesondere von Wein. Nr. 129755. Kl. 6d.

Dejey, Gremien, Verfahren zur Herstellung von Zinkwalzen zum Bedrucken von Geweben, von Papier und ähnlichen Stoffen, sowie zum Gaufrieren und dergl. Nr. 129795. Kl. 7f.

Stockhausen, Krefeld, Verfahren zum Befreien von Seifenbädern von Niederschlägen von Kalk und Magnesiaseife. Zusatz zum Patent Nr. 126541. Nr. 129844. Kl. 8k.

Société Polence frères und Maurice Meslans, Paris, Apparat zur elektrolytischen Darstellung von Fluor. Nr. 129825. Kl. 12i.

Frank, Charlottenburg, Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Hydrosulfiden. Nr. 129861. Kl. 12i.

Wohl und Ruf, Charlottenburg, Verfahren zur Darstellung von Sulfurylchlorid. Nr. 129862. Kl. 12i.

Stassfurter Chemische Fabrik, vorm. Vorster & Grüneberg, Stassfurt, Verfahren zur Briquettierung von Cyankalium. Nr. 129863. Kl. 12k.

Tietgens, Leopoldshall, Verfahren zur Verarbeitung von Carnallit. Nr. 129864. Kl. 12l.

Commandit-Gesellschaft für den Bau von Feuerungs-, Verdampf- und Trocken-Anlagen, L. Kaufmann & Co., Aachen, Verfahren zur Hochkonzentration spezifisch schwerer Laugen. Nr. 129871. Kl. 12l.

Pradon, Paris, Elektrischer Ofen mit metallischem Ofenmantel. Nr. 129779. Kl. 21h.

Bull, Lambeth und Watling, London, Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung von Gold aus Seewasser. Nr. 129870. Kl. 40a.

Casoretti und Bertani, Mailand, Verfahren und Ofen zur Gewinnung von Zink. Nr. 129889. Kl. 40a.

Am 24. Februar 1902:

Edison, Llewellyn Park, Magnetischer Erzscheider. Nr. 130053. Kl. 1b.

Wilson, Pittsburg, Verfahren zur Herstellung geschweifter Röhren, Wellen und dergl. Nr. 129953. Kl. 7b.

Barnes, Lynn, Vakuumapparat zur Elektrolyse von Lösungen, welche während der Elektrolyse gasförmige Zersetzungsprodukte liefern. Nr. 130049. Kl. 12h.

Edsen und Wildermann, London, Einrichtung zur elektrolytischen Zersetzung von Salzlösungen unter Benutzung einer Quecksilberkathode. Nr. 130118. Kl. 12l.

Völker, London, Verfahren zur Herstellung von Carbidfäden für elektrische Glühlampen. Nr. 130020. Kl. 21f.

Société des Inventions Jan Szczepanik & Co., Wien, Elektrolytischer Stromunterbrecher. Nr. 130060. Kl. 21g.

Cohu, Paris, und Geisenberger, Chéne-Bourg, Verfahren zum Trennen der beim Auslaugen von Erzen mit Schwefelsäure erhaltenen Sulfate durch Abkühlen. Nr. 129900. Kl. 40a.

Braucke, Ihmmerterbach b. W., Verfahren zur Erzielung blanker Zinküberzüge auf Draht. Nr. 130054. Kl. 48b.

Am 3. März 1902:

Westmann, New York, Verfahren zur kontinuierlichen Gewinnung von Kohlensäure und Kalk aus kohlensaurem Kalk. Nr. 130258 vom 12. 6. 00. Kl. 12i.

Stassfurter Chemische Fabrik, vorm. Forster & Grüneberg, A.-G., Stassfurt, Verfahren zur Darstellung von wasserfreiem Cyannatrium aus wässrigen Lösungen. Nr. 130284 vom 19. 5. 01. Kl. 12k.

Breuer, Friedenau, Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung eingebrannter Musterungen auf Tafelglas. Nr. 130304 vom 8. 3. 00. Kl. 31b.

Eppler, Berlin, Verfahren zur Herstellung von Metalleinlagen in Glas, Stein und dergl. Nr. 130311 vom 3. 9. 99. Kl. 32b.

Siemens & Halske, A.-G., Berlin, Verfahren der trockenen Sulfatisierung von Magnesium, Nickel und Kupfer in Erzen, welche diese Metalle und Eisen in oxydischen, kieselsauren oder kohlensauren Verbindungen enthalten. Nr. 130298 vom 2. 3. 01. Kl. 40a.

Erteilt am 10. März 1902:

Gagedois, Don, Verfahren zum Bleichen von Pflanzenfaserstoffen mittels Alkalisuperoxyden. Nr. 130437 vom 20. 12. 00. Kl. 8i.

Haas, Aue, und Oettel, Radebeul, Cirkulationseinrichtung an elektrolytischen Apparaten mit doppelpoligen Elektroden. Nr. 130345 vom 15. 1. 01. Kl. 12h.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Darstellung von festem, in Wasser schwer löslichem Zinkhydrosulfit. Nr. 130403 vom 13. 3. 01. Kl. 12i.

Gebrüder Forstreuter, Oschersleben, Verfahren zum Hydratisieren von Aetzkalk und verwandten Oxyden. Nr. 130501 vom 27. 10. 00. Kl. 80b.

PATENTAUSZÜGE.

Auszüge aus den in dieser Zeitschrift noch nicht besprochenen amerikanischen Patentschriften des Jahres 1901.

Lance, Bourgade und Schmitz, Elektrischer Ofen (Nr. 679973) **zum Erhitzen von Gasen.** Sie werden in einen ringförmigen Raum von oben her ein-, und am entgegengesetzten Ende unten ausgeleitet. Dieser Raum, dessen Wände aus feuerbeständigem Material angefertigt sind, wird durch elektrisch erhitzte Drahtspiralen geheitzt.

Betts, Verfahren zur elektrolytischen Reinigung von Blei. Nr. 679824. Bleilegierungen werden als Anoden in der Lösung eines Bleisalzes in Kieselfluorwasserstoffsäure gelöst und das reine, auf den Kathoden abgeschiedene kompakte Blei zusammengeschmolzen.

Scholl und Roepper, Verfahren zur Gewinnung von Metallen aus ihren geschmolzenen Verbindungen. Nr. 679997. Ein Metallsulfid wird mit einer leicht schmelzbaren Verbindung desselben Metalles, welche durch nascierenden Schwefel in das Metallsulfid übergeht, geschmolzen und so elektrolysiert, dass nur das Metallsulfid zersetzt wird. Entsprechend der an der Kathode abgeschiedenen Metallmenge wird dem Bade dauernd die leichter schmelzbare Metallverbindung zugesetzt, um einen kontinuierlichen Prozess zu erhalten.

Rhodin, Elektrolytischer Apparat. Nr. 680440. Vergl. diese Zeitschrift **7**, 928.

Rhodin, Elektrode für elektrolytische Zellen. Nr. 680441. Kohlenanode zum Gebrauche in dem im vorausgehenden Patente beschriebenen Apparate, bestehend aus einer Kohleplatte, in welche die als Anode dienenden Kohlestäbe mit Hilfe ihrer schraubenförmig zugeschnittenen Enden nachstellbar eingeschraubt sind.

Cowper-Coles, Apparat für die elektrolytische Gewinnung von Metallen. Nr. 680408. Turbinenapparat, identisch mit dem in dieser Zeitschr. **8**, 87 beschriebenen.

Lihme, Verfahren zur Darstellung von Schwefelnatrium und Lithopone (Nr. 680603), darin bestehend, dass Lösungen von Zinksulfat, Baryumsulfid und Natriumsulfat zur Reaktion aufeinander gebracht werden.

Blackmoore, Verfahren zur Darstellung von Carbiden. Nr. 681095. Ein Metallhaloïd, z. B. Magnesiumfluorid wird mit Calciumcarbid zusammengeschmolzen, wobei sich Magnesiumcarbid bildet.

Chavot und Hozana, Verfahren zur Darstellung von Legierungen des Eisens und Stahls. Nr. 680694. Eisen oder Stahl wird zunächst soweit entkohlt, dass es als dünnes Blech beim Biegen in der Kälte nicht mehr bricht. Dann wird ein gepulvertes Gemisch von 250 g Aluminium und 250

bis 750 g Ferrochrom auf den Boden der Ingotform gebracht und ein Kilo Charge aufgegossen.

Kendall, Verfahren zur Darstellung von Chlor und zur Behandlung von Edelmetallerzen damit. Nr. 681059. Die Erze werden mit einem Salz von der Formel Na_2SO_4, $2\,H_2SO_4$, Calciumchlorid und Wasser behandelt.

Cowles, Elektrischer Ofen. Nr. 681107. Die eine Elektrode ist ein verschlossener Tiegel, aus poröser Kohle, die andere ein in ihn hineinragender Kohlestab. Die Wand der ersteren wird von den flüchtigen Bestandteilen der im Ofen zersetzten Verbindung durchdrungen. Diese Bestandteile kondensieren sich dann in einem Raume zwischen der Aussenseite des Tiegels und einer konzentrischen, ebenfalls tiegelförmigen Kühlvorrichtung.

Erny, Zinkelektrode für elektrische Batterieen. Nr. 680848. Ein Zinkcylinder, umgeben von Zinkamalgam und einem das Abfallen des letzteren verhindernden, perforierten Zinkcylinder.

Dobell, Diaphragma für elektrische Batterieen. Nr. 681532. Aus gepulvertem gebranntem Magnesit, einer verkohlbaren Substanz und einer Lösung von Borsäure wird ein steifer Teig geknetet, in Cylinder geformt und gebrannt.

Küttner, Verfahren zur Herstellung von Akkumulatorenplatten. Nr. 681329. Bleioxyde werden mit Wasserglas zu einem Teig angemacht, der Teig in Plattenform gebracht, die Platten zuerst in eine verdünnte, dann in eine konzentrierte Lösung eines Ammoniumsalzes eingetaucht und dann formiert.

Irvine, Verfahren zur Reduktion von Erzen oder Verbindungen. Nr. 681367. Das gekörnte Erz wird in einem Ofen besonderer Konstruktion mit einer beim Erhitzen reduzierend wirkenden Substanz gemischt, im Lichtbogen geschmolzen und der Strom durch die geschmolzene Masse geleitet.

De Bechi, Verfahren zur Behandlung komplexer, zinkführender Erze. Nr. 681609. Diese werden mit einem Alkali- oder Erdalkalimetallchlorid zusammen briquettiert, geröstet, reduziert und geschmolzen, und zwar bei einer Temperatur, bei welcher Zink- und Kupferchlorid und -Oxyd sich verflüchtigen, während Blei und Silber als Metall gewonnen werden.

Grollet, Verfahren zur Extraktion von Gold aus Erzen. Nr. 682061. Die gerösteten Erze werden mit überschüssigem Chlor und dann mit Brom behandelt. Aus der Lösung der Chloride und Bromide wird das Gold in bekannter Weise gefällt.

Kjellin, Elektrischer Ofen. Nr. 682088. Ein ringförmiger Raum wird durch ein Eisenstück erhitzt, welches durch ein umgebendes, von Wechselstrom durchflossenes Solenoïd unter Hysteresiswirkung ins Glühen gerät.

(Hasenbach) Verein chemischer Fabriken, Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid. Nr. 681698. Trockene Schwefligsäuregase werden den Kontaktsubstanzen bei 600 bis 700° C. unmittelbar nach dem Verlassen des Pyritofens zugeführt.

Spence, Verfahren zur Darstellung von Titanverbindungen. Nr. 681993. Titansäure wird in heisser Schwefelsäure in geringem Ueberschuss gelöst und pro Molekül Titansäure nicht mehr als 1 Molekül Alkalimetallsulfat zugesetzt. Die ausgeschiedenen Krystalle werden in verdünnter Schwefelsäure gelöst, nochmals Alkalimetallsulfat zugesetzt, worauf die Verbindung TiO_2, $2(SO_4)X_2O$ auskrystallisiert.

Tatro und Delius, Elektrolytischer Apparat zur Extraktion von Edelmetallen. Nr. 682155. Am Boden eines Bottichs Quecksilber als Kathode; im Deckel des Bottichs befestigte Kohleanoden; eine Rührvorrichtung.

Zuckschwerdt, Verfahren zur Darstellung von Cyaniden. Nr. 682311. Die zur Darstellung von Cyaniden durch Erhitzen eines Gemenges von Kohle und einem Alkali mit Ammoniakgas benötigte Kohle wird folgendermaassen vorbereitet: In Wasserdampf vorerhitzte Kohle wird grob gepulvert, zur Entfernung der Gasblasen in einer geeigneten Flüssigkeit gekocht und sodann mit einer konzentrierten Lösung eines Alkalis gesättigt.

Frank, Darstellung fein verteilten Kohlenstoffes. Nr. 682249. Carbide der Alkali oder alkalischen Erdmetalle werden der Einwirkung einer Kohlenstoff-Sauerstoffverbindung (Kohlenoxyd) unterworfen.

Mills, Elektrische Batterie. Nr. 682407. Kohlezink-Primärelement mit konstruktiven Neuerungen.

Maquay, Primärbatterie. Nr. 682475. Konstruktive Neuerungen an beweglichen Elektroden, um ihr Herausziehen aus der Erregerflüssigkeit zu erleichtern.

Leydendecker, Legierung. Nr. 682330. (Säurefeste) Legierung aus Blei, Kupfer und Antimon, enthaltend $^1/_{10}$ bis $^5/_{10}$ % Kupfer und $^1/_{10}$ bis $^3/_{10}$ % Antimon.

Beck, Verfahren zur Darstellung von Metalloxyden aus Kupfererzen durch ammoniakalische Lösungen. Nr. 682232. Kupfererze werden mit Ammoniak ausgelaugt, und die kupferhaltige Lösung durch gleichzeitige Einwirkung von Dampf und heisser Luft in Kupferoxyd und abdestillierendes Ammoniak zerlegt.

d'Arnoult, Akkumulator. Nr. 682899. In perforierte Celluloïdtaschen eingeschlossene Masseplatte mit dünnem Gitterträger.

Thompson, Verfahren zur Darstellung von kupfer- und manganhaltigen Legierungen. Nr. 682891. Eisen, Mangan und kupferhaltiges Material wird geschmolzen und die Schmelze in Ruhe belassen. Kupfermangan sinkt zu Boden, Ferromangan mit etwas Kupfer steigt auf. Die übereinander schwimmenden Legierungen werden mechanisch von einander getrennt und das Ferromangan von Kupfer durch Zugabe von Stahl befreit, wonach sich das Kupfer aus der Legierung abscheidet.

Roberts, Verfahren zur Gewinnung von reiner Thonerde durch Elektrolyse (Nr. 683000) aus unreiner Thonerde, dadurch gekennzeichnet, dass letztere mit Alkali behandelt, und sodann die Lösung unter Zwischenschaltung eines Diaphragmas elektrolysiert wird, wobei sich die Thonerde im Anodenraum ausscheidet.

Pfleger, Verfahren zur Darstellung von Cyaniden. Nr. 682741. Man lässt Ammoniakgas auf ein Gemisch von Akalimetall, Kohle und Cyanid bei einer dem Schmelzpunkt des Cyanides nicht wesentlich überschreitenden Temperatur einwirken. Das entstandene Dialkalicyanamid reagiert beim höheren Erhitzen auf 750 bis 800° C. mit Kohle unter Bildung von Cyanamid.

Splitdorf, Trockenbatterie. Nr. 682648. Konstruktive Neuerungen einfacher Art.

Pumpelly, Elektrode. Nr. 682996. Plattenförmige Elektrode mit konzentrischen, nahe benachbarten, kreisförmigen Rippen und warzenförmigen Erhebungen in den zwischen den Rippen verbleibenden Vertiefungen.

Gasch, Verfahren zur Gewinnung eisen- und manganfreier Zinklösungen. Nr. 682794. Geröstete, zinkhaltige Pyrite werden mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt. Das Produkt wird sodann bei einer Temperatur über 400° C. geröstet, noch

heiss mit einem Oxydationsmittel vermischt und ausgelaugt.

Purcell, Verfahren zum Schweissen von Metallen. Nr. 682815. In das Schmiedeofenfeuer wird vor dem Erhitzen der Schweissstücke Schwefel eingestreut.

Elliot und Kishner, Elektrolytische Herstellung von Kathodenplatten (Nr. 683263) zur Erzeugung leicht abhebbarer Schichten galvanischer Kupferniederschläge aus weichem Metall. Von den auf ihrer ganzen Fläche feingerippten Bleiträgerkathoden lässt sich der Niederschlag leicht abziehen.

Philipps, Extraktion von Edelmetallen (Nr. 683325) aus Sulfiden oder Tellurerzen, darin bestehend, dass die ungerösteten, gepulverten Erze unter Druck in der Hitze mit bestimmten Mengen der Alkalipolysulfide behandelt werden. Dabei lösen sich alle Metalle ausser Gold, welches dann nach einer der bekannten Methoden aus dem Rückstand extrahiert werden kann.

Dumoulin, Schmelzofen (Nr. 683107) für Erze u. s. w. Ein von einem Rohre aus feuerfestem Material umgebener Heizkörper, welcher durch einen elektrischen Strom zum Glühen erhiztt wird. Das Rohr wird mit dem Schmelzgut umschüttet.

Wideen, Verfahren zur Reduktion von Oxyden oder anderen Metallverbindungen. Nr. 683089. Metalloxyde, z. B. Thonerde, werden in einem evakuierten Raume durch von Lichtbögen ausstrahlende Wärme auf eine, die der Knallgasflamme übersteigende Temperatur erhitzt, wobei sie sich in Metall und Sauerstoff zersetzen.

Porter, Zwischenplatte für Batterieen. Nr. 683494. Perforierte, mit vertikalen Rippen versehene isolierende Zwischenplatte für Batterieplatten.

Lancaster, Verfahren zur Bearbeitung von Calciumcarbid. Nr. 683562. Es wird mit in Petroleum gelöstem Kreosot infiltriert.

(Wünsche) Siemens & Halske, Verfahren zur Herstellung von Asbestgegenständen und Diaphragmen. Nr. 684032. Gegen Wasser und chemische Einwirkung widerstandsfähige Gegenstände lassen sich aus durch Fluorsilicium verfilzter Asbestfaser herstellen.

Maxim, Verfahren zur Darstellung von Calciumcarbid. Nr. 683962. Carbidofen von länglicher Gestalt, welchem durch eine archimedische Schraube das Kohlekalkgemisch zugeführt wird. Das fertige Carbid wird durch nachrückende Beschickung aus dem Ofen kontinuierlich verdrängt.

Mc Coy, Kathodenplatte. Nr. 684291. Die Ränder der Metallplatte werden perforiert und die entstandenen Löcher mit Isoliermaterial gefüllt. —y.

NEUE BÜCHER.

Outlines of Electrochemistry by H. C. Jones. VI und 106 Seiten. New York. D. Van Nostrand Co. 1901.

Das Buch enthält eine sehr geschickt geschriebene Darlegung der Grundzüge der modernen Elektrochemie, in der alles Wichtige abgehandelt wird. Die Ausführungen sind durchweg korrekt, wenn auch auf S. 73 der Einfluss der Wärme auf die Ionenbildung eine mindestens schiefe Darstellung findet. Unsere einheimische Litteratur besitzt in den Werken von Arrhenius, Le Blanc und Lüpke zu geschätzte Konkurrenten, um ein Bedürfnis nach vorliegendem Werke fühlbar werden zu lassen, doch darf es der englischen Leserwelt aufs wärmste empfohlen werden.

R. A.

Gasanalyse und Gasvolumetrie von Dr. Bernhard Neumann. X und 168 S. mit 116 Abbildungen. S. Hirzel, Leipzig 1901. Preis 4 Mk.

Der durch sein treffliches Lehrbuch der Elektroanalyse bekannte Verf. giebt in dem vorliegenden Buch eine ebenfalls in enger Fühlung mit der Praxis entstandene Anleitung zur Gasanalyse heraus, welche diesen wichtigen Zweig der Analyse mit Berücksichtigung seiner neuesten Vervollkommnungen darstellt. Die Abschnitte behandeln 1. Entnehmen, Aufsammeln und Aufbewahren von Gasproben, 2. Messung und Bestimmung der Gase, 3. spezielle Bestimmung der einzelnen Gase, 4. angewandte Beispiele.

Wenn der Ref. einen Einwand machen darf, so ist es der gegen die Darstellung der Gasgesetze, die von ihrer Seele, dem Avogadroschen Gesetze ausgehen sollte. Die Unbeholfenheit in der Benutzung dieses Gesetzes, dessen klare Erfassung für jedes quantitative Arbeiten mit Gasen so überaus wichtig ist, tritt im Laboratoriumsunterricht so oft zu Tage, dass es nahe liegt, der landläufigen, zu wenig konkreten Formulierung des Gesetzes die Schuld daran beizumessen.

Nach den Erfahrungen des Ref. lässt sich, wie hier darzulegen verstattet sein möge, die nötige Klarheit in leichtester Weise so erzielen, dass man folgende einfache Zahlen benutzt: Bei Normalbedingungen erfüllt 1 Mol. jedes Gases 22,4 Liter, demnach enthält jeder Kubikcentimeter 0,0446 Millimole eines oder mehrerer Gase. Diese Normalkonzentration ändert sich für andere Drucke und Temperaturen gemäss dem Boyleschen und Gay-Lussacschen Gesetz, wofür man eine Tabelle mit den beiden Eingängen Druck und Temperatur berechnet[1]).

Sobald der Analytiker gewöhnt ist, in einer gegebenen Anzahl Kubikcentimeter Gas eine von seiner speziellen Natur unabhängige Anzahl von Molen zu erblicken, ist die weitere Rechnung so selbstverständlich, dass sich die Sehnsucht nach speziellen Tabellen und Reduktionsformeln für die jedesmalige Analyse, die das Denken ersparen, von selbst verliert. Die Wasserdampfkorrektion, die ebenfalls meist ganz unverstanden mechanisch angewandt wird, gewinnt nicht minder Anschaulichkeit, wenn man sagt, dass von der über Wasser aufgesammelten Anzahl von Molen pro Kubikcentimeter eine gewisse, nur von der Temperatur abhängige Anzahl aus H_2O, also nur der Rest aus den anderen Molekelarten besteht.

---

1) Siehe „Anleitung zur Berechnung volumetrischer Analysen" von Abegg, bei Grass, Barth & Co., Breslau 1900.

Abgesehen von diesem kleinen Desiderium ist dem Ref. nichts aufgefallen, was zu Meinungsverschiedenheiten Anlass gegeben hätte, vielmehr darf das Buch jedem Interessenten als praktisch und zuverlässig empfohlen werden. R. A.

Handbuch der Elektrotechnik. IX. Band: Elektromotoren und elektrische Arbeitsübertragung. Von F. Niethammer und E. Schulz. Verlag von S. Hirzel, Leipzig. 1901. XIV und 221 Seiten und IV und 195 Seiten mit 356 Abbildungen. Preis in Leinwand gebunden 18 Mk.

Dem diese Zeitschr. 7, 877 (1901) angekündigten ersterschienenen IV. Bande des monumentalen Werkes ist als nächster der IX. Band gefolgt, welcher die Elektromotoren behandelt. Derselbe zerfällt in zwei gänzlich getrennte Abteilungen, deren erste, von Dr. Niethammer bearbeitete, die Theorie der Elektromotoren unter den Rubriken: Gleichstrom-, ein- und mehrphasige Wechselstrom-, thermomagnetische Motoren behandelt. Die zweite Abteilung, deren Verfasser Direktor Schulz ist, behandelt den Bau und die Berechnung von Motoren und Arbeitsübertragungen wesentlich vom Standpunkte des berechnenden Konstrukteurs. Wenn dem Referenten auch die Einzelheiten zu fern liegen, um ein kompetentes Urteil abgeben zu können, so ist doch schon aus der Wahl der vorzüglichen Abbildungen und der Einteilung des Stoffes zu sehen, dass hier eine gediegene Darstellung des auch für die elektrochemischen Betriebe vielfach interessierenden Gebietes der Elektrotechnik vorliegt. Die Ausstattung ist gleich musterhaft, wie die des vorhergehenden Bandes, und wie sie von dem hervorragenden Verlage nicht anders zu erwarten war. R. A.

Neueste Erfindungen und Erfahrungen auf den Gebieten der praktischen Technik, Elektrotechnik, der Gewerbe, Industrie, Chemie, der Land- und Hauswirtschaft. Herausgegeben von Dr. Th. Koller. **19.** Jahrgang. 1. Heft. Hartlebens Verlag in Wien. Pränumerationspreis für 13 Hefte 7,50 Mk., einzelnes Heft 0,60 Mk. 1. Heft drei Druckbogen 8°.

Das Unternehmen, alle möglichen praktischen Vorschriften und neue technisch und wirtschaftlich wichtigen Erfindungen in einer Zeitschrift zu sammeln, scheint sich bewährt zu haben, da das Unternehmen nun schon 19 Jahre fortbesteht. Der Inhalt ist sehr reichhaltig; einige Beispiele aus dem ersten Heft mögen die Tendenz der Zeitschrift illustrieren: Biegsame Polverbindungen aus Drahtlitze; Neues Verfahren zur Darstellung von Saccharin; Haarfärbemittel; Früchte und Gemüse durch Kälte konservieren; Anleitung zur Herstellung von Chromobildern; Parfümieren von Drucksachen; Photographische Dreifarbenbilder; Anleitung zum Schwarz- oder Graufärben von Messing; Kohlenpulvermikrophone mit Spitzenmembranen; Lösung für pulverisierte Elemente; Neues Verfahren zur Gewinnung von Kohlensäure; Wasserdichte Streichfarbe für Spielkarten; Darstellung von Feinsoda; Vorschläge für Acetylenbeleuchtung; Bezugsquellen für Maschinen, Apparate, Materialien; Darstellung von festem Ammoniak; Praktische Bestimmung des Erstarrungspunktes von Paraffin; Vertilgen von Ameisen, Holzwürmern, Schwaben und Wanzen; Schneiden von Weinreben; Vertreiben von Hunden...; Herstellung von Goldpurpur u. s. w. Man sieht, dass man sich aus der Zeitschrift recht vielseitig bilden kann. Ob die mitgeteilten Rezepte brauchbar sind, lässt sich natürlich nicht so ohne weiteres sagen, dazu müssten sie durchprobiert werden. H. D.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Hauptversammlung in Würzburg 1902.

Die ausführliche Tagesordnung ist in Heft 15 auf Seite 211 und 212 mitgeteilt.

Nachträglich ist noch ein Vortrag gemeldet: H. Euler-Stockholm: Ueber die Leitfähigkeit der Metalle.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit, und zwar nach dem Auslande unter Kreuzband, nach dem Inlande ohne solches, wie bei Tageszeitungen. Die Nachlieferung fehlender Nummern ist deshalb im Inlande möglichst bald bei der Bestell-Postanstalt nachzusuchen, ebenso ist diese — wie auch die Geschäftsstelle — von Adressenänderungen zu benachrichtigen. Etwaige weitere Mitteilungen über fehlende Hefte, insbesondere vom Auslande, sind an die Geschäftsstelle zu richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 861. Brauer, Dr. Eberhard, Zeuthen (Mark), Forstweg 1.

Adressenänderungen.

Nr. 316. Ferber, jetzt: Hannover, Freytagstrasse 18.
„ 855. Börner, jetzt: Mannheim, T. 5., 12, p.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Herausgegeben von der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft,
unter Leitung von
Prof. Dr. R. ABEGG-Breslau.
Verlag von WILHELM KNAPP in Halle a. S.

Nr. 17. 24. April 1902. VIII. Jahrgang.

Die Zeitschrift für Elektrochemie erscheint wöchentlich einmal an jedem Donnerstag im monatlichen Umfang von etwa 6 Bogen. Das Abonnement kostet vierteljährlich Mk. 4,—. Für Mitglieder der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft kostenfrei. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post (Post-Zeitungs-Katalog Nr. 8485), sowie die Verlagsbuchhandlung von Wilhelm Knapp in Halle a. S., Mühlweg 19, entgegen; Inserate werden für die dreigespaltene Petitzeile mit 30 Pfg. berechnet. Bei Wiederholungen tritt Ermässigung ein.

Die Adresse der Redaktion für Manuskripte u. s. w. ist: Professor Dr. R. Abegg, Breslau, Kaiser Wilhelmstrasse 70. Alle **geschäftlichen Zusendungen** werden an Herrn Privatdozent Dr. H. Danneel, Aachen, Theresienstrasse 19, erbeten. Von Originalarbeiten werden, wenn andere Wünsche **auf den Manuskripten** oder **Korrekturbogen** nicht geäussert werden, den Herren Autoren 25 Sonderabdrücke zugestellt.

Inhalt des siebzehnten Heftes.

Namen- und Sach-Register.

Bei der Redaktion eingegangene Abhandlung:

Dr. H. Mennicke: Die elektrochemische Entzinnung der Weissblechabfälle mit Aetznatronlösung (17. 4.).

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 17. 24. April 1902. VIII. Jahrgang.

ENTGEGNUNG GEGEN DR. URBASCH.

Von *P. Drude*.

Wie ich in dieser Zeitschrift (Nr. 5, 1902) angab, habe ich die Beobachtung des Herrn Urbasch, dass bei einem in geeignet gestaltetem Magnetfeld stattfindenden Diffusionsstrome eines Elektrolyten Rotation desselben auftritt, nicht bestätigt gefunden, wenigstens wenn man dabei das Zustandekommen eines elektrischen Stromes ausschliesst. Herr Urbasch erwidert darauf (S. 150 dieser Zeitschrift), dass mein Kontrollversuch wegen der Schwäche des von mir angewendeten Magnetfeldes zu keinem Resultat geführt habe. Obwohl nun meines Erachtens die wirksame Komponente der magnetischen Kraft bei meinem Elektromagneten wohl mindestens ebenso stark gewesen ist, als bei dem von Herrn Urbasch angewandten, den ich wenigstens gesehen habe, so habe ich doch den Versuch noch einmal wiederholt mit dem grossen Elektromagneten des Giessener Physikalischen Institutes in der Anordnung des Magnetfeldes, die Urbasch benutzt hat. Eine Krystallisierschale von 10 cm Durchmesser wurde auf den 10 cm im Durchmesser haltenden Eisenkern des Elektromagneten aufgesetzt, 1 cm über der Mitte des Eisenkerns des Elektromagneten befand sich ein schmiedeeiserner Cylinder von 3,5 cm (bei einem zweiten Versuche von 2,6 cm) Durchmesser und 7 cm Höhe. An seiner oberen, gut abgeschliffenen Endfläche wurde er magnetisch festgehalten von einem dicken Eisenkörper, welcher die Kraftlinien zum anderen Ende des hufeisenförmigen Eisenkerns des Elektromagneten leitete. Bei Stromschluss des Elektromagneten (mit 30 Amp.) bildete sich ein sehr kräftiges Magnetfeld mit divergenten Kraftlinien, welches sicher stärker war, als das von Urbasch verwendete Magnetfeld. In die Krystallisierschale wurde konzentrierte H_2SO_4 gegossen, vorsichtig darüber etwas destilliertes Wasser, eventuell dann noch etwas Lycopodiumpulver. Es ergab sich trotz des starken Magnetfeldes keine Rotation, nur wenn das obere Eisenstück vom Wasser benetzt wurde, setzte gelegentlich eine schwache Rotation ein.

Herr Urbasch behauptet, Rotationen erhalten zu haben trotz Glas- oder Paraffin-Isolationen der Eisenkörper. Bei dem Versuch, den mir Herr Urbasch in Giessen gezeigt hat, war der obere Eisenkörper nicht mit Paraffin oder Glas geschützt. Wenn Herr Urbasch trotz Isolation der Eisenkerne Rotationen erhält, so lässt er sich nach meiner Meinung täuschen durch unregelmässige Bewegungen, welche anfänglich bei Aufgiessen von Wasser auf konzentrierte H_2SO_4 nicht zu vermeiden sind.

In dieser Meinung, dass die betreffende Beobachtung des Herrn Urbasch auf Täuschung durch unregelmässige Diffusions- und kapillare Ausbreitungserscheinungen beruhe, hat meines Erachtens Herr Urbasch selbst in seiner Erwiderung auf meine Bemerkungen den Leser bestärkt. Er giebt nämlich selbst an (S. 152), dass unter Umständen zwei verschiedene Drehungssinne des Elektrolyten unter Einfluss des Magnetfeldes zu beobachten seien. Um dies zu erklären, zeichnet Urbasch Magnetkraftlinien, die er niemals in diesem Verlauf würde beobachten können[1]) und deren Unmöglichkeit jedermann klar sein wird, der etwas genauer die Theorie der magnetischen Induktion kennt.

Herr Urbasch wird nun wohl bei seiner Meinung bleiben, ich bei der meinigen. Der Leser, der sich für die Frage interessiert, wird den Versuch am besten selbst nachkontrollieren.

---

1) Auf Grund dieses phantastischen Kraftlinienverlaufes wird nun wohl Herr Urbasch erklären, dass bei meinen jetzigen Kontrollversuchen die Trennungsschicht von H_2SO_4 und H_2O zufällig gerade an der neutralen Zone des Magnetfeldes gelegen sei, in der seine Kraftlinien keine horizontale Komponente besässen. Ich bemerke noch dazu, dass bei drei von mir angestellten Versuchen die Trennungsschicht in verschiedener Höhe über dem Eisenkern des Elektromagneten lag. Vermutlich wird auch Herr Urbasch selbst nicht glauben, dass seine magnetische Neutralzone auf 10 cm Länge horizontal verlaufen solle.

Mir lag nur daran, öffentlich zu bekennen, dass ich die Richtigkeit des Urbaschschen Diffusionsversuches, der mir sehr interessant zu sein schien und an den ich bei der Promotion des Herrn Urbasch hier in Giessen geglaubt habe, nicht mehr mit dem Herrn Urbasch vertreten kann, und dass ich die in seiner Dissertation als von mir herrührend bezeichnete Erklärung[1]) der Erscheinung nicht mehr aufrecht halte.

1) In seiner Erwiderung (S. 151) behauptet Herr Urbasch, dass er mich schon zur Zeit seiner Promotion nicht von der Unvereinbarkeit meiner Erklärung mit dem Grundgesetz der Aktion und Reaktion hätte überzeugen können. Ich bemerke dazu, dass meine damalige Erklärung diesem Grundgesetz nicht widerspricht, und dass ferner die anfänglichen Einwände des Herrn Urbasch durchaus nicht den Ausführungen nahe stehen, welche ich kürzlich in den „Bemerkungen" dieser Zeitschrift publizierte.

Diesen Zweck habe ich nun wohl genügend erreicht. Ich werde daher auf weitere Entgegnungen des Herrn Urbasch nicht antworten und verzichte völlig auf eine theoretische Diskussion, da diese notwendig unfruchtbar sein würde. Denn wie z. B. Herr Urbasch die Nernstsche Diffusionstheorie verstanden hat, zeigt ersterer in seiner Anmerkung 2 der S. 152, in der er behauptet, dass bei der Diffusion die positiven und negativen Ionen nicht mit gleicher Geschwindigkeit wanderten. Dass diese Geschwindigkeiten gleich sein müssen, ist auf der S. 357 des Nernstschen Lehrbuches (3. Auflage) so klar ausgesprochen, dass ich keine Diskussion wage, wenn die ausgezeichnete Didaktik dieses Lehrbuches versagt.

Giessen, den 14. März 1902.

(Eingegangen: 22. März.)

DIE DARSTELLUNG ÜBERSCHWEFELSAURER SALZE DURCH ELEKTROLYSE OHNE DIAPHRAGMA.

Von *Erich Müller* und *O. Friedberger*.

(Aus dem Elektrochemischen Laboratorium der K. S. Technischen Hochschule zu Dresden.)

In den vorliegenden Abhandlungen[1]) über Persulfate wird die Darstellung derselben in der Weise durchgeführt, dass man unter Verwendung eines Diaphragmas und in saurer Lösung arbeitet. Es lässt sich jedoch keine Angabe darüber finden, mit welcher Stromausbeute sich die Elektrolyse ohne Diaphragma bewerkstelligen lässt, und ob auch bei der Elektrolyse neutraler Sulfate eine Persulfatbildung eintritt. Gelegentlich einer nach anderer Richtung hin liegenden Untersuchung wurden wir zunächst vor diese letztere Frage gestellt.

Als zwecks ihrer Beantwortung eine neutrale, gesättigte Lösung von Kaliumsulfat der Einwirkung des Stromes ausgesetzt und die hierbei entweichenden Gase mit denen eines in denselben Stromkreis geschalteten Oettelschen Knallgasvoltameters verglichen wurden, zeigte sich ein Defizit an Sauerstoff, das auf eine Persulfatbildung schliessen liess.

1) Vollständige Litteraturangabe findet sich bei Elbs: „Uebungsbeispiele für die elektrolytische Darstellung chemischer Präparate, S. 37." Wilhelm Knapp, Halle a. S. 1902.

Das Fortschreiten dieser Bildung konnte man ausser durch Gasanalyse noch in der Weise verfolgen, dass von Zeit zu Zeit eine Probe dem Elektrolyten entnommen und ihr Alkaligehalt titrimetrisch festgestellt wurde. Da bei der Bildung der überschwefelsauren Salze ein SO_4-Ion an K_2SO_4 zu neutralem $K_2S_2O_8$ sich addiert, so bleibt ein K-Ion zurück, und es muss hierdurch in dem Maasse, als die Ueberschwefelsäurebildung fortschreitet, auch der ursprünglich neutrale Elektrolyt alkalisch werden.

Hierbei stellt es sich heraus, dass mit der Dauer der Elektrolyse das durch Gasanalyse ermittelte Sauerstoff-Defizit von einem bestimmten Anfangswerte sich asymptotisch der Null nähert, und dass in Uebereinstimmung hiermit die Alkalität bis zu einem bestimmten Grenzwerte anwächst, der sich bei weiterer Elektrolyse nicht mehr ändert. Dieses Maximum der Alkalität, und das hierdurch gekennzeichnete Ende der Persulfatbildung ist abhängig von der anodischen Stromdichte und liegt um so höher, je höher die letztere gewählt wird.

Versuch 1 und 2 erläutern dies.

Als Elektrolysiergefäss diente bei allen anzuführenden Versuchen ein Batterieglas, welches

500 ccm Lösung aufnahm; es wurde durch einen Gummistopfen luftdicht verschlossen. Durch letzteren waren die in Glas eingeschmolzenen Zuleitungsdrähte für die Elektroden geführt. Ausserdem ermöglichte eine verschliessbare Durchbohrung die Entnahme von Analysenproben und schliesslich wurde der Pfropfen noch durch ein Gasentbindungsrohr durchsetzt, so dass die in der Zelle sich abspielenden Vorgänge auch gasanalytisch sich verfolgen liessen, indem die aus derselben entweichenden Gase in der üblichen Weise mit denen verglichen wurden, welche ein in denselben Stromkreis geschaltetes Knallgasvoltameter entwickelte.

Die Anode bestand stets aus einem blanken Platinblech, welches vor jedesmaligem Gebrauche ausgeglüht wurde, und dessen Dimensionen bei jedem einzelnen Versuche angegeben sind. Als Kathoden dienten zwei von Foerster und Müller[1]) beschriebene Gitterelektroden aus 1/2 mm starkem Platindrahte, deren äusserster Rahmen eine Fläche von 15 qcm umschloss. Sie waren parallel zu beiden Seiten der Anode, 1 1/2 cm entfernt von derselben, angebracht. Die durch sie erzielte hohe kathodische Stromdichte sollte einer eventuellen Reduktion wirksam vorbeugen. Den letzteren Zweck verfolgte auch ein geringer Zusatz von Kaliumchromat[2]).

Da aus den Versuchen von Elbs hervorgeht, dass für die Bildung der Ueberschwefelsäure und ihrer Salze ein Kühlhalten des Elektrolyten wesentlich ist, so wurde auch bei sämtlichen anzuführenden Versuchen für gute Kühlung gesorgt. Diese erreicht man in völlig genügender Weise ohne Eis, wenn man das ganze Elektrolysiergefäss in ein grösseres Batterieglas einstellt, durch welches beständig Leitungswasser in kräftigem Strome fliesst. Den Zufluss besorgt ein knieförmig gebogenes, bis auf den Boden reichendes Glasrohr, während etwa 2 bis 3 cm vom oberen Rande des Kühlgefässes entfernt in die Wandung desselben ein weites Loch gebohrt ist, in das man durch einen Gummistopfen oder durch ein Stück dicken Gummischlauches ein weites Glasrohr befestigt, welches als Ueberlauf dient. Je weiter das letztere ist, um so energischer kann man kühlen.

1) Diese Zeitschrift **8**, 14.

2) E. Müller. Diese Zeitschrift **5**, 469 und **7**, 398.

Versuch 1.

Gesättigte Lösung von K_2SO_4 (45 g in 500 ccm H_2O) + 1 g K_2CrO_4 neutral.

Anode: Platinblech 3 × 4,5 qcm einseitige Oberfläche.

Kathoden: Zwei Gitterelektroden.

D_A = 0,18 Amp/qcm.

Temperatur: 7 bis 8°.

Dauer Stunden	Knallgas			Zellengas			Ausbeute %	Reduktion %	Sauerstoffentwicklung %	Ampère	Volt	2 ccm Lösung brauchen 1/10 n. H_2SO_4 ccm
	Summe	O_2	H_2	Summe	O_2	H_2						
1/2	83,0	27,7	55,3	80,3	25,3	55,0	8,1	0,6	91,3	5	7,5	0,2
1	85,0	28,33	56,66	80,6	24,2	56,4	14,2	0,4	85,4	5	7,6	0,6
1 1/2	95,4	31,8	63,6	90,6	27,0	63,6	15,1	0,0	84,9	5	7,6	1,1
2	83,7	27,9	55,8	79,9	24,3	55,6	12,5	0,4	87,1	5	7,6	1,65
3	81,6	27,2	54,4	79,4	25,2	54,2	7	0,4	92,6	5	7,3	2,1
4	84,8	28,27	56,54	83,2	26,9	56,3	4,3	0,5	95,2	5	7,2	2,3
6	82,5	27,5	55,0	81,8	26,8	55,0	2,6	0,0	97,4	5	7,3	2,60
10	82,0	27,33	54,66	81,6	26,9	54,7	1,4	0,0	98,6	5	7,3	2,8
11	—			—			—	—	—	—	—	2,8

Nach 6 Stunden scheidet sich $K_2S_2O_8$ am Boden des Elektrolysiergefässes krystallinisch ab.

Versuch 2.

Gesättigte Lösung von K_2SO_4.

Anode: 1,4 × 4 qcm einseitige Oberfläche.

D_A = 0,48 Amp/qcm.

Kathoden: Zwei Gitterelektroden.

Temperatur: 8° C.

Dauer Stunden	Knallgas			Zellengas			Ausbeute %	Reduktion %	Sauerstoffentwicklung %	Ampère	Volt	2 ccm Lösung brauchen 1/10 n. H_2SO_4 ccm
	Summe	O_2	H_2	Summe	O_2	H_2						
1	86,4	28,8	57,6	82,4	24,8	57,6	13,9	0,0	86,1	5	9,4	0,7
2	86,0	28,7	57,3	82,2	25,3	56,9	11,2	0,7	88,1	5	9,25	1,7
5 1/2	83,4	27,8	55,6	82,0	26,5	55,5	4,7	0,1	95,2	5	8,5	3,35
6 1/2	87,0	29,0	58,0	86,0	28,0	58,0	3,5	0,0	96,5	5	8,6	3,65
24	86,2	28,7	57,5	86,0	28,6	57,4	0,2	0,1	99,7	3,8	7,5	4,3

Die bei den einzelnen Versuchen gemachten Angaben über die Temperatur beziehen sich auf diejenige des Wassers im Kühlgefässe. Die Temperatur des Elektrolyten selbst konnte während der Elektrolyse nicht abgelesen werden, da die

aufwirbelnden Gasbläschen die Flüssigkeit undurchsichtig machten. Nach Unterbrechung eines Versuches wurde festgestellt, dass die Temperatur der Zelle diejenige des Kühlgefässes um höchstens 2° C. überstieg.

Die Versuche ergeben, dass von einem bestimmten Maximum der OH-Ionenkonzentration an die elektrolytische Persulfatbildung nahezu aufhört. In Versuch 2, wo D_A etwa dreimal so hoch gewählt wurde wie in Versuch 1, gelangt man fast zu doppelter Alkalität.

Um zunächst zu prüfen, ob der Zusatz des Chromates die Persulfatbildung in neutraler Lösung begünstigt, bezw. hervorgerufen habe, wurde ein dem Versuche 1 ganz analoger Versuch 3 angestellt, nur mit dem Unterschiede, dass der Sulfatlösung kein Chromat zugesetzt wurde.

Versuch 3.

Gesättigte Lösung von K_2SO_4 ohne Chromatzusatz.
Kathoden: Zwei Gitterelektroden.
D_A = 0,18 Amp/qcm.
Temperatur: 8° C.

Dauer Stunden	Knallgas		Zellengas		Ausbeute	Reduktion	Sauerstoffentwicklung	Ampère	Volt	2 ccm Lösung brauchen 1/10 n. H_2SO_4
	O_2	H_2	O_2	H_2	%	%	%			ccm
1	80,7		77,2		8,5	1,5	90,0	5	7,7	0,65
	26,9	53,8	24,2	53,0						
1³/₄	83,0		77,0		15,2	2,2	82,6	5	7,7	1,0
	27,7	55,3	22,9	54,1						
2¹/₄	82,7		76,8		13,1	2,9	84,0	5	7,7	1,4
	27,6	55,2	23,2	53,6						
2³/₄	84,1		78,6		6,4	4,4	89,2	5	7,7	1,7
	28,03	56,06	25,0	53,6						

Dieser Versuch zeigt sich im grossen und ganzen mit 1 übereinstimmend, und somit ist ein Einfluss des Chromates auf die Persulfatbildung in diesem Falle ausgeschlossen.

Der Grund, weshalb man bei der üblichen Darstellung der Persulfate sich eines Diaphragmas bedient, ist offenbar die Befürchtung, dass das anodisch gebildete Persulfat an der Kathode reduziert werden möchte. Der ausserordentlich geringe Betrag der auf die Reduktion verwendeten Stromarbeit in den angeführten drei Versuchen deutete auf die Möglichkeit hin, die Persulfatbildung ohne Diaphragma durchzuführen.

Wir stellten deshalb unter Bedingungen, die für die Persulfatbildung günstig sind — in schwefelsauren Lösungen von Kaliumsulfat — weitere Versuche an, in der Absicht, die Darstellung ohne Diaphragma zu ermöglichen. Dabei wurden Stromdichte und Säurekonzentration variiert, um die günstigsten Bedingungen zu ermitteln. Ein Zusatz von Kaliumchromat wurde zwecks Einschränkung der Reduktion gemacht.

Versuch 4.

Gesättigte Lösung von $KHSO_4 + 1$ g K_2CrO_4.
D_A = 0,18 Amp/qcm.
Kathoden: Zwei Gitterelektroden.
Säuretiter: 1 ccm Lösung = 1,9 ccm norm. KOH.
Temperatur: 7° C.

Dauer Stunden	Knallgas		Zellengas		Ausbeute	Reduktion	Sauerstoffentwicklung	Ampère	Volt
	O_2	H_2	O_2	H_2	%	%	%		
1/2	81,0		69,2		31,5	4,1	64,4	5	4,7
	27,0	54,0	17,4	51,8					
1¹/₂	81,8		70,0		30,4	4,4	65,2	5	4,7
	27,3	54,6	17,8	52,2					
4	83,0		74,2		19,2	4,3	76,5	5	4,7
	27,7	55,4	21,2	53,0					
5	82,4		74,7		17,5	3,6	78,9	5	4,7
	27,5	55,0	21,7	53,0					
7	93,2		84,8		16,8	3,5	79,7	5	4,7
	31,1	62,2	24,8	60,0					

Die Lösung färbt sich infolge Reduktion des Chromats zu $Cr_2(SO_4)_3$ olivgrün.

Ausbeute: 33,6 g $K_2S_2O_8$ fest,
in Lösung durch Titration gef.: 4,31 „
Summa 37,91 g.

Im Kupfervoltameter abgeschiedenes Cu = 44,3 g = 188 g Persulfat — 20,1 % Stromausbeute.

Versuch 5.

Gesättigte Lösung von $KHSO_4 + 1$ g K_2CrO_4.
Kathoden: Zwei Gitterelektroden.
D_A = 0,48 Amp/qcm.
Säuretiter: 1 ccm Lösung = 1,9 ccm norm. KOH.
Temperatur: 7° C.

Dauer Stunden	Knallgas		Zellengas		Ausbeute	Reduktion	Sauerstoffentwicklung	Ampère	Volt
	O_2	H_2	O_2	H_2	%	%	%		
1/2	82,8		68,2		37,7	5,1	57,2	5	5,3
	27,6	55,2	15,8	52,4					
1¹/₂	84,0		70,0		35,0	5,0	60,0	5	5,5
	28,0	56,0	16,8	53,2					
2¹/₂	81,6		68,6		31,3	5,5	63,2	5	5,5
	27,2	54,4	17,2	51,4					

Abgeschiedenes und in Lösung befindliches Kaliumpersulfat = 24,0 g.

Im Kupfervoltameter abgeschieden = 16,2 g Cu = 68,8 g Persulfat = 35,0 % Stromausbeute.

Versuch 6.

Lösung: 130 g $KHSO_4$ in 350 ccm H_2O + 150 ccm verdünnte H_2SO_4 + 1 g K_2CrO_4.
Säuretiter: 1 ccm Lösung = 2,4 ccm norm. KOH.
Kathoden: Zwei Gitterelektroden.
D_A = 0,48 Amp/qcm.
Temperatur: 8° C.

Dauer Stunden	Knallgas			Zellengas			Ausbeute	Reduktion	Sauerstoffentwicklung	Ampère	Volt	1 ccm Lösung entspr. norm. KOH
		O_2	H_2		O_2	H_2	%	%	%			ccm
1	84,0	28,0	56,0	70,0	16,4	53,6	37,1	4,3	58,6	5	5,2	—
1½	86,2	28,7	57,4	72,4	17,4	55,0	35,4	4,2	60,6	5	5,2	2,3
2½	85,2	28,4	56,8	72,4	17,6	54,8	34,6	3,5	61,9	5	5,2	2,2
5	83,7	27,9	55,8	73,0	20,2	52,8	22,3	5,3	72,4	5	5,2	2,0
6	84,3	28,1	56,2	74,8	21,2	53,6	20,0	4,6	75,4	5	5,2	1,85
7	86,8	28,9	57,8	77,0	21,9	55,1	19,5	4,7	75,8	5	5,2	1,75

Ausbeute: 40,1 g festes Salz,
In Lösung durch Titration gef.: 3,47 „
Summa 43,57 g $K_2S_2O_8$.

Im Kupfervoltameter ausgeschieden 30,15 g Cu = 127,8 g Kaliumpersulfat = 34,2 % Stromausbeute.

Versuch 7.

Lösung: Verdünnte Schwefelsäure, gesättigt mit $KHSO_4$ ohne Chromat.
Säuretiter: 1 ccm Lösung = 2,55 ccm norm. KOH.
Kathoden: Zwei Gitterelektroden.
D_A = 0,48 Amp/qcm.
Temperatur: 7° C.

Dauer Stunden	Knallgas			Zellengas			Ausbeute	Reduktion	Sauerstoffentwicklung	Ampère	Volt
		O_2	H_2		O_2	H_2	%	%	%		
½	82,7	27,57	55,14	68,2	14,9	53,3	42,7	3,3	54,0	5	5,3
1	84,0	28,0	56,0	69,4	15,7	53,7	39,8	4,1	56,1	5	5,3
2	86,0	28,7	57,4	72,4	17,4	55,0	35,2	4,2	60,6	5	5,3
3	86,6	28,9	57,8	75,2	19,9	55,3	26,9	4,3	68,8	5	5,3

Säuretiter der Lösung am Schluss 1 ccm = 2,1 norm. KOH.

Gewicht des festen Salzes . . . . . 27,0 g
„ „ durch Titration in Lösung gef. 2,2 „
Summa 29,2 g $K_2S_2O_8$.

Im Kupfervoltameter abgeschieden = 18,8 g Cu = 79,8 g Persulfat = 36,6 % Stromausbeute.

Der Betrag des zur Reduktion verwendeten Stromanteils war auch bei Versuch 6 gering. Versuch 7, welcher ohne Beigabe von Chromat durchgeführt wurde, zeigt, dass ein solcher Zusatz in saurer Lösung bei der herrschenden kathodischen Stromdichte auf den Betrag der Reduktion ohne Einfluss ist.

Was die Versuche 4 bis 7 anlangt, so ist zu erwähnen, dass bereits nach 10 bis 15 Minuten eine Trübung des ganzen Elektrolyten das Ausfallen von Kaliumpersulfat anzeigt. Nach 1 bis 2 Stunden findet sich der ganze Boden bis zu beträchtlicher Höhe mit einem sehr lockeren, feinen Niederschlage von Persulfat angefüllt. Im Gegensatz hierzu scheidet sich das Kaliumpersulfat aus alkalischen Lösungen, wie in Versuch 1 bis 3, in schön ausgebildeten, grösseren Krystallen aus. In demselben Maasse, als die Konzentration an Sulfat sinkt, nimmt auch die Ausbeute ab.

Der Niederschlag wurde durch einen Platinkonus und wenig Glaswolle abgesaugt, mit einer geringen Menge Wasser gewaschen, auf einem Thonteller oberflächlich, und im Exsikkator zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen. Der in Lösung befindliche Rest wurde mit Ferroammoniumsulfat und Permanganat[1]) titrimetrisch bestimmt. Aus beiden ist die Ausbeute berechnet. Eine Probe des festen Persulfates in Wasser gelöst und mit Chlorbaryum versetzt, gab nur eine opaleszierende Trübung.

Die unter Zusatz von Chromat erhaltenen Präparate hatten ein grüngelbliches Aussehen, von dem sie durch Auswaschen mit wenig Wasser befreit werden konnten, während die ohne Chromat gewonnenen sofort schneeweiss aussahen. Da der Chromatzusatz in diesem Falle ohne Vorteil ist, so ergiebt sich eine einfache Darstellung des Kaliumpersulfates in der angegebenen Weise ohne Diaphragma nach Versuch 7. Nimmt man ein grosses Volumen von Sulfatlösung zur Elektrolyse, so kann man jedenfalls die dort erhaltene Ausbeute von durchschnittlich 36 % noch höher treiben, da dann

Anm.: Wie uns Herr Professor Elbs auf Anfrage gütigst mitteilt, hat er einen dem Versuch 4 analogen Versuch schon früher angestellt und ebenfalls Persulfat erhalten.

1) M. Le Blanc und M. Eckardt, diese Zeitschrift 5, 535.

die Sulfatkonzentration weniger schnell abnimmt.

Die geringe Reduktion und dadurch ermöglichte Darstellung des Kaliumpersulfates **ohne** Diaphragma konnte ihre Ursache in der schweren Löslichkeit des letzteren haben. Es war daher von Interesse, zu erfahren, wie sich die Verhältnisse bei dem Ammoniumsalze gestalten würden, dessen Persulfat um ein Vielfaches löslicher ist. Gerade bei der Elektrolyse des Ammoniumsulfats erhält man ja auch, wie von **Elbs** dargethan, infolge seiner grossen Löslichkeit weitaus bessere Ausbeuten an Persulfat, als bei dem entsprechenden Kaliumsalz.

Versuch 8 giebt zunächst ein Bild von dem Verlauf der Elektrolyse einer schwefelsauren, gesättigten Lösung von Ammoniumsulfat ohne Diaphragma. Der Apparat war der gleiche, wie bei den bisherigen Versuchen. Ein Zusatz von Chromat wurde nicht gemacht.

Versuch 8.

Lösung: Verdünnte H_2SO_4, gesättigt mit $(NH_4)_2SO_4$ ohne Chromatzusatz.
Säuretiter der Lösung: 1 ccm = 1,65 ccm norm. KOH.
Kathoden: Gitterelektroden.
D_A = 0,48 Amp/qcm.
Temperatur: 7 bis 8° C.

Dauer Stunden	Knallgas			Zellengas			Ausbeute %	Reduktion %	Sauerstoffentwicklung %	Ampere	Volt
		O_2	H_2		O_2	H_2					
1/2	78,2	26,1	52,1	50,4	4,1	46,3	73,2	11,1	15,7	5	5,8
1	85,0	28,3	56,7	46,0	4,0	42,0	60,0	25,9	14,1	5	5,8
2	86,0	28,7	57,3	39,8	4,4	35,4	46,4	38,3	15,3	5	5,8
3	84,1	28,0	56,1	36,5	4,0	32,5	43,6	42,1	14,3	5	5,8
6	84,0	28,0	56,0	30,0	4,4	25,6	30,0	54,3	15,7	5	5,8
7	83,7	27,9	55,8	27,6	4,7	22,9	24,3	58,9	16,8	5	5,8
Es wurden 2 g K_2CrO_4, in wenig H_2O gelöst, zugegeben nach $7^1/_2$ Stunden.											
8	88,0	29,3	58,7	64,1	5,0	59,1	82,9	0,0	17,1	5	6,1
8 1/2	85,5	28,5	57,0	61,7	4,7	57,0	83,5	0,0	16,5	5	6,1

Alkalititer der Lösung am Schluss der Elektrolyse 10 ccm = 11,6 ccm 1/10 norm. H_2SO_4.

Trotz der hohen kathodischen Stromdichte wächst hier die Reduktion mit der Anreicherung des Persulfates sehr beträchtlich, so dass die bei der ersten Analyse ermittelte Ausbeute von 73 % innerhalb 7 Stunden auf 24 % fällt. Dies deutet darauf hin, dass bei den Versuchen mit Kaliumsulfat nur deshalb die Reduktion sich auf so geringen Werten hielt, weil dort die Lösung in gesättigtem Zustande wenig Persulfat enthielt. Bei dem in Rede stehenden Versuch 8 wurden nach $7^1/_2$ stündiger Elektrolyse der Lösung 2 g Kaliumchromat, in wenig Wasser gelöst, zugesetzt. Die hierdurch bewirkte Aenderung wird aus den letzten beiden Versuchsdaten ersichtlich.

Sofort steigt die Klemmenspannung um 0,3 Volt, die Reduktion sinkt von 58 % auf 0 %, und dementsprechend wächst die Ausbeute von 24 % bis 82 %. Eine nähere Untersuchung ergab, dass der Elektrolyt in diesem Stadium bereits ammoniakalisch geworden war.

Versuch 9 ist eine Wiederholung des vorhergehenden; nur wurde hier gleich zu Anfang der gesättigten, schwefelsauren Ammoniumsulfatlösung 1 g K_2CrO_4 zugesetzt.

Versuch 9.

Lösung: Verdünnte Schwefelsäure, gesättigt mit $(NH_4)_2SO_4$ + 1 g K_2CrO_4.
Säuretiter der Lösung: 1 ccm = 1,6 ccm norm. KOH.
D_A = 0,48 Amp/qcm.
Stromstärke: 5 Ampère.
Spannung: 5,7 bis 6,1 Volt.

Dauer Stunden	Knallgas			Zellengas			Ausbeute %	Reduktion %	Sauerstoffentwicklung %	5 ccm Lösung brauchen n. KOH ccm
		O_2	H_2		O_2	H_2				
1/2	85,2	28,4	56,8	54,4	3,8	50,6	75,7	10,9	13,4	—
1	—			—			—	—	—	6,7
2 1/2	86,8	28,9	57,9	45,8	6,4	39,4	45,7	32,1	22,2?	5,0
Es wurde 1 g K_2CrO_4 zu der Lösung gegeben.										
5	89,7	29,9	59,8	48,4	4,1	44,3	60,4	25,9	13,7	2,3
6	87,9	29,3	58,6	41,6	4,4	37,2	48,5	36,5	15,0	1,2

Hier wird durch den Chromatzusatz die Reduktion entschieden herabgemindert, wenn man die entsprechenden Versuchsdaten mit denen des Parallelversuches 8 vergleicht. Immerhin wächst der für die Reduktion verbrauchte Stromanteil mit der Zeit bedeutend an. Setzt man,

ohne die Elektrolyse zu unterbrechen, neuerdings eine kleine Menge Chromatlösung hinzu, so wird die Reduktion verhältnismässig nur wenig herabgemindert. Erst dann, wenn mit dem Fortgang der Elektrolyse die Lösung keine freie Säure mehr enthält, sondern ammoniakalisch geworden ist, bringt ein erneuter Zusatz von Chromat die Reduktion zum völligen Stillstand. Die für die Ausbeute günstige Wirkung des Chromatzusatzes am Schlusse des Versuches 8 war somit dem Umstande zuzuschreiben, dass dieser Zusatz in einem Stadium der Elektrolyse gemacht wurde, wo die Lösung bereits ammoniakalisch geworden war.

Geht man hingegen von einer sauren, chromathaltigen Ammoniumsulfatlösung aus und setzt die Elektrolyse bis zum Verschwinden der Säure ohne einen erneuten Chromatzusatz fort, so bleibt auch im Stadium, wo der Elektrolyt ammoniakalisch ist, die Reduktion bestehen. Die Kathoden zeigen sich in diesem Falle nach Stromunterbrechung mit metallischem Chrom bedeckt. Sie entwickeln, nachdem sie sorgfältig mit Wasser abgespült sind, in konzentrierter Salzsäure kräftig Wasserstoff, und in verdünnter Salzsäure als Anode benutzt sieht man deutlich Schlieren roter Chromsäure vom Platin herabrinnen.

Die Erklärung für diese Erscheinungen giebt folgende Ueberlegung. Die vor Reduktion schützende Wirkung des Chromates beruht, wie Müller[1]) nachgewiesen hat, auf der Bildung eines Diaphragmas von Chromoxyd, resp. Chromoxydhydrat auf der Kathode. Ein solches kann sich nun in saurer Lösung nicht halten, da es von der Schwefelsäure gelöst wird, bezw. wird es sich bei geringer kathodischer Stromdichte überhaupt nicht bilden, indem die Chromsäure direkt zu Chromsulfat reduziert wird.

Da nach den Angaben von Regelsberger[2]) die Regeneration der Chromsäure aus Chromsulfat an Platinanoden schwer erfolgt, so ist es erklärlich, dass die dem sauren Elektrolyten zugesetzte Chromsäure mit der Zeit durch kathodische Reduktion verschwindet, ohne dass sie im gleichen Maasse durch anodische Oxydation zurückgebildet wird. Wird dann während der Elektrolyse die Lösung ammoniakalisch, so kann, da keine oder nicht genügend Chromsäure mehr vorhanden ist, auch keine Reduktion zu Chromoxyd — keine Diaphragmenbildung — eintreten, sondern es wird das Chromsulfat zu metallischem Chrom reduziert.

Ein erneuter Zusatz von Chromat im alkalischen Stadium giebt dagegen sofort die Möglichkeit zur Bildung eines Diaphragmas, welch letzteres, da es in ammoniakalischer Lösung beständig ist, sowohl die Reduktion des Persulfates, als auch die der Chromsäure dauernd auf ein Minimum einschränkt.

Der Umstand, dass das Chromat in saurer Lösung seinen Dienst versagt, schloss die Unmöglichkeit in sich, die Persulfatbildung in saurer Ammoniumsulfatlösung ohne Diaphragma mit der gleichen Stromausnutzung durchzuführen, wie mit Verwendung eines solchen. Dagegen erschien es aussichtsvoll, von einer neutralen, chromathaltigen Ammoniumsulfatlösung auszugehen, wobei natürlich mit der Bildung von Persulfat der Elektrolyt sich mehr und mehr mit Ammoniak anreichern musste. Ein in dieser Richtung angestellter, den vorhergehenden sonst ganz analoger Versuch lehrte jedoch, dass ein steigender Ammoniakgehalt zu einer immer wachsenden Stickstoffentwicklung Veranlassung gab. Schon nach drei Stunden zeigte eine Untersuchung der vom Sauerstoff befreiten Zellengase mit der Hempelschen Explosionspipette eine Stickstoffmenge, welche 25 % der anodischen Stromarbeit ausmachte, während die Reduktion verschwindend klein war.

Während also in sauren Lösungen die Reduktion nicht ausgeschlossen werden kann, ist diese in ammoniakalischen zu vernachlässigen, dagegen wird hier ein beträchtlicher Teil der anodischen Stromarbeit zur Bildung von Stickstoff verwendet und geht somit für die Erzeugung von Persulfat verloren.

Die günstigsten Bedingungen für die Darstellung von Ammoniumpersulfat mussten deshalb vorhanden sein, wenn man in neutraler Lösung arbeitete. Dies lässt sich nun, streng genommen, schwerlich erreichen, da sich das Ammoniak nicht in dem gleichen Maasse, als es entsteht, neutralisieren lässt.

Wie der folgende Versuch lehrt, ist es jedoch nicht nötig, den Elektrolyten gerade neutral zu halten. Es genügt, wenn man von Zeit zu Zeit

1) Diese Zeitschr. **7**, 398; Zeitschr. f. anorg. Chemie **26**.
2) Diese Zeitschr. **6**, 308.

etwas konzentrierte Schwefelsäure hinzusetzt und in dieser Weise die Lösung schwach ammoniakalisch lässt. Die Kontrolle über die Alkalität

Versuch 10.

Lösung: neutrale gesättigte Lösung von $(NH_4)_2SO_4$ + 1 g K_2CrO_4.

D_A = 0,48 Amp/qcm.

Als Kathoden kamen bei diesem Versuch blanke Platinbleche mit einer einseitigen Oberfläche 2,5×6,3 qcm zur Anwendung.

Zur Lösung werden etwa alle $^1/_2$ Stunde 2 ccm konz. H_2SO_4 gegeben, um sie möglichst schwach alkalisch zu halten.

Stromstärke: 5 Ampère.

Spannung: 5,5 bis 5,9 Volt.

Dauer Stunden	Knallgas			Zellengas				Ausbeute	Reduktion	Sauerstoffentwicklung	Stickstoffentwicklung
		O_2	H_2		O_2	N_2	H_2	%	%	%	%
$^1/_2$	85,2	28,4	56,8	60,9	3,8	—	57,1	—	—	13,4	—
$1^1/_2$	86,2	28,73	57,46	61,6	4,1	—	57,5	—	—	14,3	—
$2^1/_2$	86,2	28,73	57,46	60,8	3,1	—	57,7	—	—	10,9	—
$3^1/_2$	86,9	29,0	58,0	62,2	3,9	0,6	57,7	82,9	0,5	13,5	3,1
$4^1/_2$	87,7	29,2	58,5	61,5	3,0	0,8	57,7	84,4	1,2	10,3	4,1

Ausbeutebestimmung: Durch Titration in Lösung gefunden: 88,02 g $(NH_4)_2S_2O_8$. Abgeschiedenes Cu = 30,4 g = 108,9 g Ammoniumpersulfat = 80,8 % Stromausbeute.

Durch Fällen mit Kaliumkarbonat wurden 90,5 g festes Kaliumpersulfat erhalten.

wird ausgeübt, indem man Proben mit n. H_2SO_4 und Lackmus als Indikator titriert. Ein Zuviel an Säure, welches zu vermeiden ist, zeigt der Elektrolyt zudem selbständig an, indem dann die grüngelbe Färbung, welche das Chromat der Lösung bei Gegenwart von Ammoniak erteilt, in die rotgelbe des Bichromates umschlägt.

In dieser durch den nebenstehenden Versuch 10 gekennzeichneten Weise lässt sich die Darstellung des Ammoniumpersulfates ohne Diaphragma mit sehr guter Stromausnutzung durchführen.

Das Resultat der vorliegenden Mitteilung ist das folgende.

Kaliumpersulfat lässt sich in saurer Lösung ohne Diaphragma mit einer Stromausbeute von etwa 35 % bei hoher kathodischer Stromdichte darstellen, Ammoniumpersulfat unter Zusatz von Chromat mit einer Ausbeute von 80 %, wenn man von einer neutralen Lösung ausgeht und durch Zusatz von Schwefelsäure das entstehende Ammoniak möglichst neutralisiert. Die so sich ergebende Ausbeute steht der mit Diaphragma zu erzielenden nicht nach, während die Spannung bedeutend niedriger ist (5,9 gegen 8 Volt). Die Vermeidung eines Diaphragmas macht die Darstellung des Persulfates zu einem sehr bequemen Prozess, und wo es sich um eine Uebungsaufgabe handelt, lassen sich die Vorgänge im Elektrolyten leicht gasanalytisch verfolgen.

Dresden, im März 1902.

(Eingegangen: 26. März.)

LITTERATURÜBERSICHT.

(B. f.) = Besprechung folgt.

Wissenschaftliche Elektrochemie.

Revue génér. de Chimie pure et appliquée **5**, 121 bis 124 (1902). A. Minet. Theories modernes de l'Electrochimie. Fortsetzung der ib. **4**, 309, 397, **5**, 104 begonnenen zusammenhängenden Darstellung. In vorliegendem Abschnitt werden die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen besprochen. Verf. bringt Zahlen der Wanderungsgeschwindigkeiten bei 25°, deren Herkunft nicht angegeben ist, und die von den dem Ref. bekannten Zahlen mehrfach erheblich abweichen. H. D.

Revue génér. de Chimie pure et appliqué, **5**, 124 bis 128 (1902). J. H. Vogel. Le carbure de calcium et l'agriculture. Auszug aus dem diese Zeitschr. **8**, 110 erwähnten Vortrag.

L'Électricien **23**, 196—197 (1902). G. Meslin. Sur une forme de thermomètre électrique. Vergl. diese Zeitschrift **8**, 180.

Journal of physic. Chemistry **6**, 1—14 (1902). L. Kahlenberg. Instantaneous chemical reactions and the theorie of electrolytic dissociation. (B. f.)

ib. **6**, 15—44 (1902). D. Mac Intosh. Inorganic Ferments. (B. f.)

ib. **6**, 45—50 (1902). L. Kahlenberg. Nitriles as Solvents in Molekular Weight Determinations. (B. f.)

Nachrichten der Königl. Gesellsch. d. Wissensch. Göttingen **1902**, 1—19. E. Bose. Ueber die Natur der

Elektrizitätsleitung in elektrolytischen Glühkörpern. (B. f.)

Proceed. Chem. Soc. **18**, 40—41 (1902). H. B. Baker. Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff. Ganz trockenes, durch Elektrolyse von reiner Barymhydroxydlösung erhaltenes Knallgas explodiert nicht, wenn es auf Rotglut erwärmt wird. Ist es nicht ganz trocken, so vereinigt es sich bei der Temperatur des Bunsenbrenners langsam. Durch Sonnenlicht findet langsame Vereinigung statt, eine Thatsache, die wahrscheinlich die Ursache ist, dass man bisher nicht ganz trockenes Gas erhalten konnte.

Journ. of Soc. chem. Industr. **21**, 389—390. L. T. Williams. The estimation of Vanadium. (B. f.)

Electrochem. Zeitschr. **9**, 1—4 (1902). R. Pauli. Einige Farbenerscheinungen gelöster Moleküle. Ein Beitrag zur Begrenzung der Dissociationstheorie. Verf. teilt mit, dass er „beinahe ein Anhänger der Dissociationstheorie geworden wäre", als er die Erklärung der Erscheinung, dass durch Zusatz von Salzsäure verdünnte Eisenchloridlösungen gelb werden, mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes kennen gelernt habe, dass er aber glücklicherweise durch eigene Versuche über die Farberscheinungen davon abgehalten sei. Er führt eine Anzahl Versuche an und erklärt die Farbenreaktionen grösstenteils durch Anhydridbildung. Folgende neue Erklärung einer wohlbekannten Erscheinung dürfte als Beispiel vollkommen genügen. Wenn man zu der rosa Cobaltchloridlösung Salzsäure giesst, so wird die Lösung blau, es entsteht in der verdünnten Lösung das Anhydrid des Salzes!

ib. **9**, 7—11. J. Möller. Ueber die elektrolytische Reduktion aromatischer und fetter Nitrokörper. Fortsetzung ist angekündigt.

Zeitschr. f. physik. Chem. **40**, 158—168. E. Müller. Die elektromotorische Kraft der Chlorknallgaskette. (B. f.)

ib. **40**, 185—221. W. Biltz. Zur Kenntnis der Lösungen anorganischer Salze in Wasser. (B. f.)

ib. **40**, 185—255. H. Wolf. Beitrag zur Kenntnis der Leitfähigkeiten gemischter Lösungen von Elektrolyten (s. **8**, 117, Heft 8).

L'Électricien **23**, 216—217. P. Boley. Sur un électromètre capillaire. (B. f.)

Zeitschr. f. angew. Chemie **15**, 321—327. E. Abel. Fortschritte der theoretischen Elektrochemie im Jahre 1901. Eine kurze geordnete Litteraturübersicht, die besonders die Bedeutung der Ionentheorie hervorhebt. Etwas eingehender besprochen sind nur die für den Fortschritt wichtigsten Arbeiten. Die Auswahl derselben ist trefflich. H. D.

Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **35**, Heft 6. Hofmann-Biographie. 284 Seiten. Die Abfassung des biographischen Teiles dieser mit viel Liebe verfassten Lebensbeschreibung des grossen Chemikers übernahm F. Tiemann, und nach dessen Tode J. Volhard. Den wissenschaftlichen Teil bearbeitete E. Fischer.

ib. **35**, 938—943. Fr. Fichter und F. Sonneborn. Ueber Vinylessigsäure: $CH_2 : CH \cdot CH_2 COOH$. Das Leitvermögen des Natriumsalzes dieser Säure ist bei $v = 32$ 75,8, und bei $v = 1024$ 88,1, das der freien Säure ist bei denselben Verdünnungen 14,3, resp. 68,3. Dissociationskonstante ist $K = 0{,}0051$, grösser als die der isomeren Crotonsäure.

Technische Elektrochemie.

Engineering **73**, 414 u. 415 (1902). The catalytic sulfuric acid process. Eingehendes Referat über die Arbeit von Knietsch (s. S. 50 und 77).

Engineering and Mining Journ. **73**, 405—406. Zinc production of the World. Wir entnehmen der Notiz folgende Tabelle, die die Zinkproduktion in Tonnen (long tons = 2240 amerik. Pfund) wiedergiebt.

	1900	1901
Rheinland, Belgien und Holland	186320	199285
Schlesien	100705	106385
Grossbritannien	29830	29190
Frankreich und Spanien	30620	27265
Oesterreich und Italien	6975	7700
Poland (Polen?)	5875	5935
Europa	360325	395760
Vereinigte Staaten	110028	122830
Zusammen	470353	498590.

H. D.

ib. **73**, 415. Mercury-production of the World (ausser Mexiko)

	1900	1901
Oesterreich	550	512 Tonnen,
Italien	220	278 „
Russland	340	368 „
Spanien	1110	846 „
Vereinigte Staaten	967	992 „

Die Produktion ist also um 192 Tonnen zurückgegangen. H. D.

The Electrician **48**, 899—903 (1902). B. Blount. Electric furnaces. Fortsetzung von der S. 206 erwähnten Arbeit.

Electrical Review **40**, 386. N. N. Keith. Electrolytic recovery of copper from low grade oves. Siehe S. 205 und (B. f.).

Oesterr. Chem.-Zeitung **5**, 73—74 (1902). P. Keppich. Die elektrolytische Abscheidung des Zinnes aus Weissblechabfällen. (B. f.)

Journ. of Soc. of chem. Industr. **21**, 391—392. C. B. Jacobs. The manufacture of soluble barium compounds from barytes in the electric furnace. (B. f.)

Elektrochem. Zeitschr. **9**, 4—7. J. A. G. Rhodin. Ueber die Herstellung von Natron und Chlorkalk mittels Elektrolyse unter besonderem Hinblick auf die Verwendung von Quecksilberelektroden. Nach der Teknisk Tidskrift.

ib. **9**, 11—12. Fortschritte in der Aluminium-Industrie. Ueber die physikalischen Eigenschaften verschiedener Aluminiumlegierungen nach einem Vortrag von Tetmajer.

L'Electicien **23**, 218—219. P. Delahaye. Production du sodium et de l'acide nitrique par électrolyse. Besprechung der Arbeit von Darling S. 180.

Chemical News **85**, 159—160. R. S. Hutton. On the fusion of quartz in the electric furnace. (B. f.)

Cassiers Magazin **21**, 465—472. J. Wright. Electrical energy direct from coal.

ib. **21**, 489—502. A. Reuterdahl. Electric Storage batteries.

Eingelaufene Bücher und Monographieen (B. f.).

Ueber die Anwendung der Lehre von den Gasionen auf die Erscheinungen der atmosphärischen Elektricität. Von Prof. Dr. Hans Geitel. Vortrag, gehalten auf der Naturwissenschaftlichen und Aerzte-Versammlung in Hamburg. Braunschweig, Vieweg & Sohn, 1901. 60 Pf. (s. **7**, 981).

Jahresbericht des Vereins für die bergbaulichen Interessen im Oberbergamtsbezirk Dortmund für das Jahr 1901. I. Allgemeiner Teil. Druck von Thaden & Schmemann in Essen, Februar 1902.

Die Schutzvorrichtungen der Starkstromtechnik gegen atmosphärische Entladungen von G. Benischke. 42 Seiten mit 43 Abbildungen, broch. 1,20 Mk. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1902. Aus der Sammlung „Elektrotechnik in Einzeldarstellungen", Heft 1.

Der Parallelbetrieb von Wechselstrommaschinen von G. Benischke. 55 S. mit 43 Abbildungen, broch. 1,20 Mk., Vieweg & Sohn, Braunschweig 1902. Sammlung „Elektrotechnik in Einzeldarstellungen". Heft 2.

Chemisch-technische Bibliothek. Bd. 256. Die Cyanid-Laugung von Golderzen. James Parks „Cyanide Process of Gold Extraction" von E. Victor. Hartlebens Verlag, Wien, Leipzig, Pest.

Die drahtlose Telegraphie. G. Pachtheil. Verlag von Gerdes & Hödel, Berlin. 1902.

Thermodynamique et Chimie. P. Duhem. Verlag von Hermann, Paris. 1002.

Recherches expérimentales sur les spectres d'étincelles. G. A. Hemsalech. Verlag von Hermann, Paris. 1902.

PATENTNACHRICHTEN

für die elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Vereinigte Staaten von Nordamerika.

Patenterteilungen.

Erteilt am 7. Januar 1902:

Küttner, Akkumulatorenplatte. Nr. 690589. Plantéplatte mit Seele und Verstärkungsrippen von prismatischem Querschnitt, welche die Platte in Sektionen teilen. Die, die aktive Masse tragenden Bleistreifen sind, in den einzelnen Sektionen alternierend, auf der einen Plattenseite horizontal, auf der anderen vertikal angebracht, kreuzen sich also rechtwinkelig.

Erny, Galvanische Batterie. Nr. 690710. Zink-Kohle-Primärelement.

Reed und Morrill, Galvanische Batterie. Nr. 690770. Zink-Kohle-Primärelement mit horizontalen, durch poröse, vom Elektrolyten durchtränkte Masse voneinander isolierten Elektroden.

Sweet, Golderzkonzentrationsmaschine. Nr. 690791.

Wing, Darstellung von Schwefelwasserstoff. Nr. 690502. Aus Calciumkarbonat und schwefliger Säure wird Calciumsulfit, aus diesem durch Erhitzen mit einem Reduktionsmittel Schwefelcalcium, aus letzterem bei Gegenwart von Wasser durch Ueberleiten der anfänglich gewonnenen Kohlensäure Schwefelwasserstoff dargestellt und Calciumkarbonat regeneriert.

Germot, Darstellung von Blei aus Erzen. Nr. 690520. Durch geschmolzenes, silber- u. s. w. haltiges Bleisulfid wird Luft geblasen. Der Luftstrom belädt sich mit Bleisulfidrauch, der frei von Silber u. s. w. ist und beim Hindurchpressen durch Blei oder eine Mischung von Blei und Schwefelblei kondensiert wird.

Wing, Darstellung von Magnesiumsulfit. Nr. 690503. Magnesiumhydroxyd wird durch ein SO_2-Luftgemisch in unlösliches Sulfit und Sulfat, das letztere mit Chlorcalcium in Chlormagnesium, und dieses durch Dolomit in Magnesiumhydroxyd übergeführt u. s. f.

Am 14. Januar 1902:

Meyer, Elektrolytische Lösung (Nr. 691158), enthaltend sechs Teile Zinksulfat, ebensoviel Magnesiumsulfat, und ein Teil Dextrin in so viel Wasser, dass das spezifische Gewicht 18° Bé. beträgt.

Jaubert, Pastillen für die Entwicklung von Sauerstoff. Nr. 691058. Chlorcalcium wird mit Natriumperoxyd zusammengepresst. Diese Mischung entwickelt beim Eintragen in Wasser Sauerstoff.

Schiechel, Magnetischer Scheider. Nr. 691007.

Gröndal, Magnetischer Scheider. Nr. 691262.

Cappeau, Erzröstofen. Nr. 691112.

Ramage, Farbstoffe aus Eisenlösungen. Nr. 691324. Ein basisches Eisenhydroxyd, Fe_2O_3, $Fe_2(OH)_6$, von goldgelber Farbe, feiner Verteilung und grosser Deckkraft wird dargestellt durch Einblasen von Luft und Dampf in Eisensulfat oder Chloridlösung unter stufenweisem Zusatz von Alkalikarbonat in Gegenwart von so viel Wasser, dass die Spaltung basischen Sulfates zu basischem Hydroxyd erfolgen kann.

Jamison, Verfahren zur Herstellung von Flüssigkeiten für die Behandlung von Stahl. Nr. 690963. Glycerinhaltige Härtelösung.

Bergsoe, Verfahren zur Wiedergewinnung von Zinn. Nr. 691101. Vergl. diese Zeitschr. **8**, 37.

Hunter, Elektrisches Schweissverfahren. Nr. 690958.

Am 21. Januar 1902:

Jordan, Darstellung von Thonerdehydrat. Nr. 691470. Auf 200° F. erhitzte Kohlensäure wird in Aluminatlösung eingeleitet.

Dion und Bouton, Elektrische Batterie. Nr. 691611. Das Gefäss bildet die positive Elektrode, die negative besteht aus einer mit Kupferoxyd umpressten Metallseele und ist in Kupferdrahtgewebe eingehüllt. Die Zelle ist hermetisch verschlossen und dient als Akkumulator.

Long, Filter für metallurgische Zwecke. Nr. 691706.

Heights, Farbstoff. Nr. 691421 bis 691423. Der Rückstand von der Thonerdesulfatdarstellung aus Bauxit wird mit Baryt oder Kalk und Zinkoxyd innig gemischt.

Mitchell, Kupferschmelzofen. Nr. 691648.

Holland, Tragbares Wasserfilter. Nr. 691545. Wasser durchströmt vor Eintritt in das Filtermaterial den ringförmigen Raum zwischen zwei als Elektroden dienende, ineinander gesteckte Aluminiumrohre.

Meyers, Tragbarer elektrischer Schweissaparat. Nr. 691404.

Am 28. Januar 1902:

Gesner, Legierung (Nr. 692198) aus Eisen, Kupfer und Wasserstoff.

Hulin, Verfahren zur Darstellung von Wasserstoffperoxyd. Nr. 692139. Natriumsuperoxyd wird durch überschüssige wässrige Flusssäure zu Hydroperoxyd und Fluornatrium umgesetzt, Thonerdehydrat zugegeben, um das Fluornatrium als Kryolith auszufällen, und schliesslich Baryt oder Kalk zur Entfernung eines etwaigen Ueberschusses dieser Zusätze hinzugefügt.

Swinburne und Ashcroft, Extraktion von Metallen aus ihren sulfidischen Erzen durch Behandlung mit Chlorschwefel und durch Elektrolyse. Nr. 691822. Sulfidische Erze werden in einem Bade von geschmolzenem Haloïdsalze mit S_2Cl_2 behandelt, wobei Metallchlorid und Schwefel entsteht. Das Chlorid wird elektrolysiert und dabei Metall und Chlor abgeschieden, welches wieder mit einem Teile des bei der vorangegangenen Operation gewonnenen Schwefels vereinigt wird.

Ogden, Erzröstapparat. Nr. 691868.

Snider, Erzscheider. Nr. 691819.

Frölich, Huth u. Edelmann (Siemens & Halske), Verfahren zur Scheidung von Erzen. Nr. 692008. Das Erz wird (zwischen 500 und 1000° C.) auf eine Temperatur erhitzt, welche unter der Zersetzungstemperatur des Sulfates desjenigen Metalles liegt, das zuerst sulfatiert werden soll, jedoch über der Zersetzungstemperatur der Sulfate der anderen Metalle. Dabei wird ein heisses SO_2-Luftgemisch über das Erz geleitet, sodann das entstandene Sulfat ausgelaugt und die Operation so oft wiederholt, bis alle Metalle nacheinander sulfatisiert und ausgelaugt sind.

Lorenz, Röstofen. Nr. 691787.

Knietsch, Apparat zur Darstellung von Schwefeltrioxyd. Nr. 692018. Ausführliche Beschreibung des Kontaktverfahrens, mit Abbildungen.

Kirpatrick-Picard, Verfahren zur Gewinnung des Zinkes aus sulfidischen Erzen. Nr. 692148. Die Erze werden mit einem basischen, beim Erhitzen sich mit dem Schwefel vereinigenden Material und Kohle gemischt, briquettiert und so destilliert, dass zunächst Verkokung zu kohärenten Klumpen, und erst zuletzt Reduktion und Verflüchtigung des Zinkes eintritt, während das resultierende Sulfid und die nicht flüchtigen Metalle in feiner Verteilung in dem Kok zurückkleiben.

Am 4. Februar 1902:

Laxton, Amalgamator. Nr. 692315.

Eldred, Verfahren zum Brennen von Kalk. Nr. 692257.

Wesley, Konzentrationstisch. Nr. 692495.

Knox, Behandlung von Kupfererzen. Nr. 692310. Sie werden zu Kupferstein verschmolzen und in einem Ofen mit basischer Ausfütterung Luft durchgeblasen. Das vorhandene Eisensulfid wird zum Teil oxydiert, und das Gemisch von magnetischem Eisenoxyd und -sulfid scheidet sich, über dem Kupfer schwimmend, ab.

Elieson und Bobinsky, Akkumulator. Nr. 692433. Um einen leitenden Kern werden dünne, gerauhte Bleibleche horizontal herumgeschichtet und mit dem Kern leitend verbunden. Ein Rahmen aus isolierendem Material hält die Platte zusammen.

Bachmann und Vogt, Elektrisches Heizgerät, Nr. 692413.

Jungner, Elektrode für Akkumulatoren mit unveränderlichem Elektrolyten. Nr. 692298. Silberpulver wird mit Chlorsilber zusammen auf einen geeigneten Träger aufgeschmolzen und das Chlorsilber in einem alkalischen Elektrolyten als Kathode zu Silber reduziert.

Le Sueur, Elektrolytische Zelle (Nr. 692531) für die Zersetzung von Alkalimetallsalzen. Die, die Salzlösung und die Anoden enthaltende Kammer ist durch einen Boden aus amalgamiertem feinmaschigem Drahtnetz abgeschlossen, und ist in einem, mit Natronlauge gefüllten Metallgefäss aufgehängt. Die Drahtgaze bildet den Mittelleiter zwischen dem mit dem negativen Pole verbundenen Metallgefäss und den Anoden, wird also an der Aussenseite anodisch polarisiert und giebt hier Natrium ab, während sie an der Innenseite (in der Anodenkammer) Natrium aus der Lösung aufnimmt.

Meslans, Apparat zur Darstellung von Ozon. Nr. 692688. Siehe diese Zeitschrift **7**, 151.

Edison, Akkumulator. Nr. 692507. Ein unveränderlicher Elektrolyt; 1. Elektrode: Cadmium in Fadenform auf einem leitenden Träger; 2. Elektrode: Eine mit einem elektrolytisch aktiven Oxyde eines magnetischen Metalles (ausser Eisen) gefüllte Tasche.

(Bazlen), Badische Anilin- und Sodafabrik. Darstellung von Hydrosulfiten. Nr. 692760. Schweflige Säure wird in eine technisch reine Bisulfitlösung in eine dem halben Gehalte des Bisulfites an SO_2 entsprechenden Menge eingepresst, mit Zinkstaub reduziert und mit Kalkmilch gefällt.

Elmore, Apparat zur Scheidung von Mineralien durch die selektive Wirkung von Oel. Nr. 692643.

Niewerth, Reduktion von Erzen. Nr. 692539. Reduzierende Gase aus einem Regenerativofen werden zur Reduktion des Erzes verwandt, dann abgesaugt, von neuem durch Ueberleiten über glühende Kohle von ihrem CO_2-Gehalt durch Ueberführung dieser in Kohlenoxyd befreit u. s. f.

Davies, Maschine zur Extraktion von Edelmetallen aus deren Erzen. Nr. 692776.

Am 11. Februar 1902:

Lederlin, Elektrolytischer Apparat zur Erzeugung von Chloraten und Perchloraten. Nr. 693035. (Identisch mit Corbins französischem Patent Nr. 309351).

Zusatz von Chromsäure in Gestalt von Bichromat unter Vermeidung der Monochromatbildung durch kontinuierliche Zufuhr von Salzsäure zum Elektrolyten.

Monath, Elektrischer Heizapparat. Nr. 693144.

Bastian, Elektrolytischer Elektrizitätszähler. Nr. 693216.

Bartlett, Ofen zur Raffination von Blei- und Zinkrauch. Nr. 692972.

Parnell, Behandlung von Erzen. Nr. 693148. Schwer schmelzbare Erze werden mit Chromsäure behandelt, geröstet und unter Druck mit Wasser ausgekocht.

Potter, Behandlung von Erzen u. s. w. Nr. 693313. Rotierender Erzröstofen.

Frees, Primärbatterie. Nr. 693001. 1. Elektrode: Zink in einer Lösung eines Metallchlorides in Salzsäure. Diaphragma. 2. Elektrode: Blei in einer Bleichloridpaste.

Spike und Jones, Röst- und Schmelzofen. Nr. 693076.

Johnson, Voltazelle. Nr. 693274. Trockenbatterie. Elektroden aus Zink und oxydiertem Kupferdrahtgewebe; Elektrolyt, bestehend aus der Lösung eines Zinkdoppelsalzes in Alkali, in porösem Material aufgesaugt.

Am 18. Februar 1902:

Zanner, Apparat zur Konzentration von Schwefelsäure (Nr. 693635), bestehend aus einem mit einer Thonbekleidung versehenen gusseisernen Gefäss. Zwischen Eisen und Thon eine Lage Asbest-Wasserglaskitt. Im Thongefäss Ueberlaufplatten zur Herstellung guter Säurecirkulation.

Smith, Apparat zur Herstellung aktiver Masse für Akkumulatorplatten. Nr. 693750. Eine (nach Art der von den Wurstmachern benutzten) gebaute Misch- und Knetmaschine.

Silvey, Akkumulatorenplatte. Nr. 693453. Bleistreifen werden gerauht, mit einer Mischung von Bleioxyd und Bleistaub bestrichen, spiralig aufgerollt und in runde Löcher eines Bleiträgers eingepresst.

Willis, Zwischenplatte für Akkumulatoren (Nr. 693676) aus Glaswolle und Asbest.

Haagen, Ferro-Chrom-Farbe (Nr. 693703) von schöner chromgelber Farbe, hergestellt durch Fallen der alkalischen Lösung eines Chromsalzes mit einem Eisensalz.

Wilson, Apparat zur Darstellung von Chlor und Natron aus Chlornatrium. Nr. 693678. Mühlradartige Rührvorrichtung in Verbindung mit einem elektrolytischen Zersetzungsapparat (mit Quecksilberkathode).

Acheson, Metallurgischer Prozess. Nr. 693482. Erz wird gepulvert, mit graphitierter Kohle gemischt und elektrisch bis zur Reduktion des Erzes erhitzt.

Hoefer, Erzscheider. Nr. 693709.

Courant, Verfahren zur Darstellung eines komplexen Salzes (Nr. 693378), bestehend aus der Verbindung eines Cyandoppelsalzes mit einem Metallsalz. Darstellung durch Einwirkung eines Metalloxydes auf Cyankalium und nachträgliche Einwirkung einer Säure.

Taylor, Akkumulator. Nr. 693757. Perforierte Metallblechträger mit taschenförmig zurückgebogenen, die aktive Masse tragenden Vorsprüngen.

Am 25. Februar 1902:

Scott, Amalgamator. Nr. 694112, 694203, 694204.

Sawyer, Amalgamator. Nr. 694201.

Lasswell, Feingold-Amalgamator. Nr. 694290.

Brewer, Primärbatterie. Nr. 694089. Zinkelektrode besonderer Konstruktion.

Steinweg, Verfahren der Galvanotechnik. Nr. 693918. Siehe diese Zeitschrift **8**, 103.

Sale, Konzentrator für goldführendes Material. Nr. 694199.

Dana, Goldseparator. Nr. 694255.

Kastner, Elektrischer Heizapparat. Nr. 694018.

Corbett, Apparat zur Herstellung von Bleiweiss. Nr. 694139.

Kearns, Bleiweiss-Trockenapparat. Nr. 693869.

Corbett, Verfahren zur Darstellung von Bleiweiss. Nr. 694138. Aldehyd, Essigsäure und Wasser wird mit Bleioxyd verrührt und währenddem Kohlensäure eingeleitet.

Dodd, Erzkonzentrator. Nr. 994005.

Groll, Rotierender Ofen. Nr. 694268.

Convers und Saulles, Zinkdestillierofen. Nr. 694094.

Wolfe und Englert, Legierung (Nr. 694224), bereitet aus 85 Teilen Kupfer, 4 Teilen Zinn, 6 Teilen Eisen und 5 Teilen Salz.

Mc. Knight, Verfahren zur Reduktion kohlenstoffhaltiger Erze (Nr. 693982), welche Edelmetalle und Karbonate enthalten. Sie werden mit Schwefel erhitzt, bis die letzteren in Sulfide übergegangen sind und sodann mit Chlornatrium bei Luftzutritt erhitzt, bis sich die Chloride der Edelmetalle gebildet haben.

PATENTAUSZÜGE.

Auszüge aus den in dieser Zeitschrift noch nicht besprochenen amerikanischen Patentschriften des Jahres 1901.

Nernst und Glaser, Elektrischer Ofen (Nr. 684296), welcher auf der Verwendung von Leitern zweiter Klasse als Widerstandsmaterial beruht. Vorwärmung durch einen elektrisch erhitzten, leicht entfernbaren Kohlestab.

Elliot und Kishner, Vorrichtung zum Trennen von plattenförmigen Elektroden in elektrolytischen Bädern. Nr. 684049. Dadurch gekennzeichnet, dass unterhalb der Platten, also in der Flüssigkeit, ein mit Vorsprüngen versehener Stab in einer zur Ebene der Platten senkrechten Lage angeordnet ist. Er kann durch einen Hebel von aussen her um seine Längsachse etwas gedreht werden, wobei die Vorsprünge sich zwischen die Platten einschieben, also etwaige Kurzschlüsse beseitigen und die Platten in gehörige Entfernung voneinander bringen.

Edison, Akkumulator. Nr. 684204. Elektrolyt: Lösung aus Zinkoxyd in einem Alkali. Elektroden: 1. positive Elektrode, bestehend aus einer perforierten Magnesiumplatte zur Aufnahme des Zinkniederschlages; 2. negative Elektrode, bestehend aus einer aus Nickelblech gefertigten Hülle zur Aufnahme von Kupfer in so feiner Verteilung, dass bei der Oxydation kein lösliches Kupfersalz entsteht.

Edison, Akkumulator. Nr. 684205. Elektrolyt und positive Elektrode wie eben beschrieben, negative Elektrode bestehend aus einer perforierten Nickeltasche, gefüllt mit einem Gemisch aus einem elektrolytisch aktiven Oxyd eines magnetischen Metalles, jedoch nicht des Eisens, und Flockengraphit.

Lombard, Akkumulator, Nr. 684376. Masseplatte mit Träger aus zur Plattenform übereinander-

geschichteten, winkeleisenartig gestalteten, gerillten Bleistreifen, zwischen welche das aktive Material eingebracht wird.

Kaufmann, Plattenhalter für Akkumulatorenplatten. Nr. 684643. Winkelrahmen zur Aufnahme mehrerer Platten.

Kaufmann, Akkumulator. Nr. 684642. Eine Bleiplatte wird mit schräg verlaufenden, wie die Blätter eines Buches übereinander liegenden Bleistreifen versehen, die das aktive Material tragen.

Kaufmann, Isoliervorrichtung für Akkumulatorenplatten. Nr. 684641. Isoliergabel zum Einsetzen zwischen die Platten.

Küch, Verfahren zur elektrischen Verbindung von Platin mit nicht metallischen Körpern. Nr. 684695. Das nicht schmelzbare Oxyd wird zusammen mit der Lösung eines Platinsalzes auf Platin aufgetragen, zum Glühen erhitzt und die Verbindungsstelle durch Härten und Legieren verstärkt.

Merrill, Verfahren zur Gewinnung von Edelmetallen aus Cyanidlösungen (Nr. 684578), dadurch gekennzeichnet, dass dem zum Ausfällen benutzten Zink zur Vergrösserung seiner wirksamen Oberfläche ein indifferenter, sandartiger Körper beigemengt wird.

Wachwitz, Aufeinanderschweissen von Metallen. Nr. 684479. Auf ein Kupferblech wird eine dünne Zink-Kupferschicht aufgetragen und eine dünne Aluminiumschicht aufgehämmert. Das Blech wird dann mit dieser Compoundschicht auf Aluminiumblech aufgelegt, erhitzt und ausgewalzt, und so werden die beiden Bleche miteinander vereinigt.

Lloyd, Akkumulator. Nr. 684697 bis 684700. Konstruktive Neuerungen im Einbau der Platten und Zusammenbau von Zellen.

Murmann, Legierung, Nr. 684707, aus 100 Teilen Aluminium, 1 bis 10 Teilen Magnesium und 1 bis 20 Teilen Zink.

Projahn, Verfahren zur Darstellung von Alkalien und Aluminaten. Nr. 684864. 1. Alkalisulfat wird unter Ausschluss von Luft mit einem fein verteilten Metall erhitzt, dessen Sulfid wasserunlöslich ist. 2. Alkalisulfat wird mit Thonerde und einem geeigneten Metallpulver erhitzt.

Craig, Verfahren zur Reinigung von Alkalicyaniden. Nr. 684914. Ammoniakalische Cyanidlösungen werden von Alkalisulfiden und Karbonaten dadurch befreit, dass man auf sie ein unlösliches Bleisalz, z. B. Bleichlorid, einwirken lässt.

Lehmann, Verfahren zur Formation von Akkumulatorenplatten. Nr. 684831. Die Platten werden in der Lösung eines fettsauren Salzes formiert, mit Natron und dann mit Wasser gewaschen, getrocknet und dann in Schwefelsäure formiert.

Chapuy, Elektrische Batterie. Nr. 685101. Zu beiden Seiten einer plattenförmigen Elektrode dicke, längsdurchbohrte Platten aus porösem, nicht leitendem Material, in deren Löcherreihen Stäbe aus dem Material der andern Elektrode eingebettet sind.

Gibbs, Elektrischer Ofen (Nr. 685042 und 685043), bestehend aus einem elektrisch erhitzten Kohlenstabe, welcher in dem Oberteile des aus feuerfestem Material gefertigten Ofenraume steckt. Die unter dem glühenden Stabe auf der Ofensohle liegende Beschickung bleibt ausser Kontakt mit ihm und wird nur durch die von dem Stabe ausstrahlende und von der Wölbung des Ofendaches reflektierte Wärme erhitzt.

Blackmore, Verfahren zur Reduktion von Metallen. Nr. 685198. Natriumaluminat wird mit Calciumcarbid zusammengeschmolzen, wobei Aluminium entsteht.

Heidel, Batterie. Nr. 685278. Akkumulator, dessen innere Gefässwände, Bleiblech, durch Auftragen von aktivem Material als Elektrode verwandt werden.

(Frölich) Siemens & Halske, Elektrischer Ofen, Nr. 685717, zur Darstellung von Calciumcarbid. Erste Elektrode: Ein Kohletiegel mit nach unten kegelförmig ausgebildetem Boden. Die Spitze des Kegels wird entfernt und die so entstandene Oeffnung durch ein bewegliches Verschlussstück geschlossen. Ueber der kreisförmigen Oeffnung des Tiegelbodens befindet sich im Tiegel selbst das untere Ende der zweiten Elektrode. Diese besteht aus einem Kohlerohr. Die Beschickung wird zwischen innerer Tiegelwand und äusserem Rohrrand fest eingepackt. Die im Lichtbogen, zwischen Tiegelboden und unterem Rohrende entstehenden, aus der Beschickung entwickelten brennbaren Gase steigen in der Rohrelektrode auf und werden durch besondere kleine Eisenrohre der Aussenseite des Tiegelbodens zugeführt, um dort verbrannt und zur Erwärmung des Tiegels benutzt werden zu können.

Haas, Elektrolytischer Zersetzungsapparat. Nr. 685274. Aehnlich dem in dieser Zeitschrift **7**, 315 beschriebenen.

Hermite und Cooper, Thermoelektrische Batterie-Elektrode (Nr. 685471 und 685472), aus Kupfersulfid und Verfahren zu ihrer Bereitung.

Bary, Elektrischer Ofen, Nr. 685965, zur Gewinnung von Zinnsäure aus Zinn, welches in dünner Lage in Gegenwart von Luft elektrisch hoch erhitzt wird und dabei verbrennt. Die Dämpfe werden in einer geeigneten Vorrichtung kondensiert.

Ricks, Akkumulatorplatte. Nr. 685797. Auf einen steifen, nicht leitenden Träger wird gekörnte, aktive Masse aufgeklebt und durch federnde Bleistreifen die leitende Verbindung mit der Masse hergestellt.

Blackmore, Verfahren zur Darstellung von Schwefeltrioxyd. Nr. 686021 und 686022. 1. Ein heisses Gemisch der Dämpfe von schwefliger Säure und Schwefel wird über Eisenoxyd geleitet. 2. Schweflige Säure wird über erhitztes Eisenoxyd geleitet, und dabei zu Schwefelsäureanhydrid oxydiert. Das Eisen wird durch Ueberleiten heisser Luft zu Eisenoxyd regeneriert.

Morley, Elektrischer Ofen. Nr. 686525. Zur Darstellung von Calciumcarbid. Die Kohle-Elektroden liegen in einem kastenförmigen Ofen vertikal übereinander; die obere ist in kontinuierlicher Drehbewegung, um sie vor dem Verkleben mit dem von obenher durch ein Becherwerk dem Ofen zugeführten Kohle-Kalkgemisch zu behüten.

Simon, Elektrischer Ofen. Nr. 686551. Zur Darstellung von Eisen, Mangan und deren Legierungen. Der Ofenherd befindet sich auf einem Wagen und besteht aus horizontal quer übereinander gelagerten, als Kathode dienenden Kohlestäben, welche z. B. in gepulvertes Ferromangan eingebettet sind. Die Anodenkohlen werden von obenher durch eine besondere Vorrichtung auf die Kathoden herabgelassen und gleiten in einer aus Schlackestücken, Teer und Harz hergestellten, den ganzen Ofen überdeckenden, die Luft abschliessenden Haube.

Paget, Verfahren zur Herstellung von Akkumulatorenplatten. Nr. 686679. Ein Gemisch von Bleioxyd und Sulfat und Zinkpulver wird zu Platten gepresst, angefeuchtet und das entstandene Zinksulfat dadurch ausgewaschen, dass man die Platte in einer Sulfatlösung zur Kathode macht und Strom hindurchschickt.

Macalpine, Verfahren zur Darstellung einer Acetylen-Manganverbindung. Nr. 686663. Eine Lösung oder Aufschwemmung von Verbindungen der

Alkalien oder alkalischen Erden wird mit Acetylen behandelt und dem Produkt eine Mangansalzlösung hinzugefügt, wieder Acetylen eingeleitet und die entstandene Mangan-Acetylenverbindung abfiltriert.

Dessolle, Apparat zur elektrolytischen Verkupferung von Metallen. Nr. 686395. Mit Cirkulationsvorrichtung für den Elektrolyten, welcher, durch eine Pumpe in Bewegung gesetzt, in den die Elektroden enthaltenden Bottich durch dessen perforierten Doppelboden von unten her eintritt.

Für die Nummern vom 19. November bis 17. Dezember 1901 vergl. diese Zeitschrift **8**, 111.

Erteilt am 24. Dezember 1901.

Spriggs, Amalgamator und Konzentrator. Nr. 689695.

Horton, Konzentrationsamalgamator. Nr. 689805.

Waterbury, Verfahren zur Extraktion von Kupfer aus Erzen. Nr. 689835. Die Erze werden mit verdünnter Schwefelsäure unter Einblasen von heisser Luft ausgelaugt. Die Lösung lässt man, ebenfalls unter Einblasen von heisser Luft, über granuliertes Eisen fliessen.

Besemfelder, Gewinnung von Ammoniak aus Abfallprodukten. Nr. 689780. Stickstoffhaltige Körper werden mit Thonerde trocken destilliert, sodann mit Kohle gemischt und aus der Mischung durch alternierendes Einblasen von Dampf und Luft Wassergas gewonnen. Das Wassergas wird dem Thonerdegemisch während der trockenen Destillation zugeführt, die Gasmischung über ein erhitztes Aluminat und die jetzt cyanhaltigen Gase durch eine alkalische Lösung, welche Cyanwasserstoff und Kohlensäure absorbiert, und über saures Calciumphosphat geleitet. Der Rückstand von der Wassergasbereitung wird ausgelaugt und die Thonerde aus der Lauge durch Kohlensäure wiedergewonnen.

Bain, Elektrische Batterie. Nr. 689776. Kupfer-Zink-Primärelement besonderer Konstruktion.

Irvin, Maschine zur Extraktion von Metall aus Erz. Nr. 689674.

Graves, Erzauslauge-Apparat. Nr. 689799.

Mc Kenna, Verfahren zur magnetischen Scheidung. Nr. 689561.

Clemm, Verfahren zur Darstellung von Chlor und Sulfaten. Nr. 689461. Thon wird mit Wasser und einem Chloride zu einem Teige angemacht, der Teig brikettiert, die getrockneten Briketts unter Ueberleiten von Schwefelsäure oder Anhydrid und Sauerstoff bei einer den Schmelzpunkt des Chlorides übersteigenden Temperatur geglüht.

Amwake, Voltazelle. Nr. 689450. Zink-Kohle-Primärelement besonderer Konstruktion.

Frasch, Verfahren zur Darstellung von Nickelsalzen. Nr. 689391. Aus Lösungen von Nickel-Kupfer- und anderen Metallsalzen, darin bestehend, dass die Hydroxyde durch Kalk niedergeschlagen und die in Ammoniak löslichen Hydroxyde durch Zugabe von Ammoniak gelöst werden. Aus der Lösung wird durch Kochsalz das Nickel allein ausgefällt.

Am 31. Dezember 1901.

Gintl, Verfahren und Apparat zur kontinuierlichen Zersetzung von Alkalichloriden. Nr. 690141 und 690365. Weitere Ausbildung des Glockenverfahrens (vergl. diese Zeitschrift **7**, 925). In dem Anodenraum wird die frische Salzlösung auf die perforierten Anoden aufgespritzt, durch die aufsteigenden Gasblasen eine intensive Durchmischung der die Anoden umgebenden Flüssigkeit hervorgerufen und einer Entmischung und Konzentrationsänderung der Flüssigkeit in Anodennähe entgegengearbeitet, ohne dass eine Störung der unter der Anode befindlichen Schichten eintritt.

Everhart, Verfahren zur Darstellung von Alaun. Nr. 690257.

Roberts, Verfahren zur Darstellung von Carbid. Nr. 690319. Zwei plattenförmige Elektroden werden so zusammengestellt, dass sie eine Rinne bilden, jedoch ohne am Scheitel der Rinne aneinander zu stossen. Die Rinne wird mit dem Kohle-Kalkgemisch gefüllt. Am unteren Teile der Rinne ist die Stromdichte am grössten; hier wird die Reaktion vollständig, und das geschmolzene Carbid fliesst nach unten ab. Von obenher sinkt die frische Füllung automatisch nach. Die Erhitzung der Füllung, deren Querschnitt von oben nach unten hin abnimmt, ist eine ganz systematische, allmählich wachsende, da die Stromdichte in demselben Grade zunimmt, wie der Querschnitt der Beschickung abnimmt.

Rubsch, Rührapparat für die Cyanidlaugerei. Nr. 690375.

Pouteaux und Wolff, Akkumulator, Nr. 690181 Masseplatten mit einer perforierten, mit Kautschuk überzogenen, aus Celluloïd gefertigten Hülle.

Heathmann, Apparat zur Extraktion von Gold, Konzentraten und Metallen. Nr. 690278.

Pazos y Sacio, Apparat zur Behandlung von Golderzen. Nr. 690190. Amalgamierapparat in Verbindung mit einem seitlich von ihm angebrachten Elektrolysierapparat.

Graham, Verfahren zur Zersetzung und Zerkleinerung von Erzen. Nr. 689959. Das Erz wird ohne vorangegangene Erhitzung in ein Gemisch von Schwefelsäure und Flusssäure, bezw. Flussspat gebracht, welches so gewählt ist, dass es das Erz nicht auflöst, worauf ein elektrischer Strom von solcher Stärke durch die Lösung geleitet wird, dass das Erz zersetzt wird. Sodann werden die entstandenen Metallsalze ausgelaugt.

Cheeseman, Verfahren zur Behandlung und Darstellung von Phosphaten. Nr. 690048 und 690049. 1. Die natürlichen Phosphate werden fein gepulvert und mit einer Lösung von saurem Natriumsulfat gemischt. Dann wird Strom durch die Lösung geschickt, um die dreibasischen in ein- und zweibasische Phosphate zu verwandeln. 2. Die Phosphate werden mit so viel Schwefelsäure erhitzt, als notwendig ist um etwa vorhandene Karbonate und Fluoride zu zersetzen und sodann saures Natriumsulfat zugesetzt.

Precht, Verfahren zur Darstellung von Kalium-Magnesiumkarbonat. Nr. 689907. Eine Suspension von Magnesiumkarbonat mit 3 Molekülen Krystallwasser in Chlorkalium wird mit Kohlensäure imprägniert.

Smart, Verfahren zur Darstellung von Natriumamalgam. Nr. 689926. Natrium (1 Teil) wird unter Paraffin geschmolzen und bei 130° C. wird Quecksilber (53 Teile) hinzugefügt.

Knietsch, Verfahren zur Darstellung von Schwefeltrioxyd. Nr. 690062. Kühlung des Reaktionsraumes beim Kontaktverfahren durch einen an der äusseren Wandung des ersteren vorbeigeführten kalten Gasstrom, dessen Bewegungsrichtung der des SO_2-Luftgemisches im Inneren des Reaktionsraumes entgegengesetzt ist.

Clemm und Hasenbach, Verfahren zur Darstellung von Schwefeltrioxyd. Nr. 690133. Trockene Pyritröstgase werden heiss über Eisenoxyd geleitet. Es tritt eine Reinigung der Gase und teilweise SO_3-Bildung ein. Diese wird wie gewöhnlich durch Absorbtion aus dem Gasgemisch entfernt, letzteres durch poröses Material filtriert, von neuem

erhitzt und dann erst über Platinkontaktmasse geleitet.

Kellner, Verfahren zur Extraktion von Zink aus pyritischen Zinkabbränden. Nr. 690295. Durch Einwirkung von SO_2 wird zuerst Zinkbisulfit, aus diesem unter Entbindung von SO_2 Monosulfit hergestellt, dieses durch Luft zu Sulfat oxydiert und mit Chlornatrium oder -Calcium behandelt, wobei Chlorzink und z. B. Natriumsulfat entsteht. Letzteres wird auskrystallisiert und dadurch gereinigt, dass etwa vorhandenes Zink-Natriumsulfat durch Natriumcarbonat zersetzt wird.

Lee, Erzkonzentrator. Nr. 690301.

Beam und Bailey, Erzröstofen. Nr. 689946.

Currie, Verfahren zur Behandlung metallischer Erze. Nr. 690361. —y.

TECHNISCHE MITTEILUNGEN

über die Produktion einiger zur Zeit in Ausübung begriffenen Höpfner-Verfahren der elektrolytischen Metallgewinnung.

Im Anschluss an die kürzliche Diskussion über diesen Gegenstand war ich von der geehrten Redaktion dieser Zeitschrift gebeten worden, über die Höhe der Nickelproduktion in Papenburg wenn möglich zahlenmässiges Material beizubringen. Ich schrieb daher an die Direktion der Elektrometallurgischen Gesellschaft in Papenburg, und kann nach der mir gewordenen Antwort mitteilen, dass im vorigen Jahre 150 Tonnen Elektrolytnickel gewonnen wurden. Gleichzeitig erfahre ich, dass die in weiterer Vergrösserung begriffene Nickelproduktion bis jetzt eine tägliche Ausbeute von 800 kg Reinnickel ergiebt. Die Gewinnung von arsenfreiem Zink nach dem Verfahren Dr. C. Höpfners mit einem Reinheitsgrad von 99,97 % erreichte bei Brunner, Mond & Co. in Winnington bis zum 30. April 1901 die Höhe von 1663 Tonnen seit Beginn des Betriebes, wobei rund 5000 Tonnen Chlorkalk als Nebenprodukt erhalten wurden, und beträgt zur Zeit pro Tag etwa 3 Tonnen Zink und 9 Tonnen Chlorkalk.

Berlin, 4. April 1902. Dr. L. Höpfner.

GESCHÄFTLICHE MITTEILUNGEN.

Verzinkerei Elektrolyt, Joseph Feith, Ges. m. b. H., Köln-Lindenthal. Gegenstand des neuen Unternehmens (Stammkapital 21000 Mk.) ist der Betrieb einer elektrolytischen Verzinkungsanstalt, die Fortführung der Anlage von Koerfgen & Feith, und Erwerb und Verwertung galvanotechnischer Patente.

Aktiengesellschaft für Elektrokeramik, Brüssel. Nach dem Elektrotechnischen Anzeiger, S. 872. Unter Beteiligung der Allgemeinen Carbid- und Acetylengesellschaft zu Berlin, der Akt.-Ges. L'Industrie Verrière et ses dérivés in Brüssel und der Akt.-Ges. Carbidwerk Deutsch-Matrei in Tirol ist obige Gesellschaft mit 400000 Kronen gegründet worden. Zweck ist der Betrieb einer Fabrik für Glas und Keramik mit elektrischen Oefen in Matrei. Die Akt.-Ges. Carbidwerk Deutsch-Matrei stellt 3000 PS. Strom, Terrain und Fabrikanlage. Es soll in diesem Sommer mit der Fabrikation von Flaschengas, Glasplatten und Hartglas begonnen werden. Es ist dies, abgesehen von Versuchsanlagen, die erste elektrische Glashütte.

The Cutter Co. in Philadelphia sandte uns einen 70 Seiten starken Katalog ihres J.-T.-E.-Ausschalters. Der Katalog enthält nebenbei einige Messinstrumente.

Dr. G. Langbein & Co., Leipzig-Sellerhausen. Katalog einer Grade-Fräsmaschine.

Die Akkumulatoren-Werke System Pollak, Akt.-Ges., Frankfurt a. M., teilte uns folgendes über den heutigen Stand der Firma mit, dessen Inhalt wir gern aufnehmen, um jedweden Uebertreibungen rechtzeitig entgegenzutreten.

Die Bilanzaufstellung vom 31. Dezember 1901 ergiebt nach den üblichen Abschreibungen einen Verlustsaldo von 548590,54 Mk. Demgegenüber betragen die Reserven 277322,48 Mk., so dass die Bilanz mit einem Fehlbetrag von 271268,06 abschliesst. Unabhängig von den vorbezeichneten Reserven verbleibt das Garantiekonto (Prämienreserve) mit 297150,95 gegen 269248,85 am 31. Dezember 1900. Die Anlagekonti sind gegen das Vorjahr wenig verändert. Das Bankguthaben per 31. Dezember 1901 betrug etwa 46000 Mk., die Ausstände nach obiger Abschreibung etwa 755000 Mk., die Kreditoren etwa 130000 Mk. Zur Zeit übersteigt das Bankguthaben allein die laufenden Verpflichtungen um etwa 107000 Mk. Das ungünstige Resultat erstreckt sich auf die beiden Jahre 1900 und 1901. Bei der Bilanz für 1900 ist ein in seiner Entstehung nicht aufgeklärter Buchungsfehler von etwa 224000 Mk. vorgekommen, durch welchen der Betriebsausfall verborgen blieb. Der bisherige erste Direktor hatte bis in die letzten Tage für das Jahr 1901 eine Dividende von etwa 4 % in Aussicht gestellt. Es haben vornehmlich folgende Ursachen nachteilig eingewirkt: Ungünstiges Ergebnis der Wiener Niederlassung, teure Rohmaterialien, Verminderung des Umsatzes pro 1901 infolge rückläufiger Konjunktur der elektrotechnischen Industrie bei unverminderten Generalunkosten, endlich kostspielige Versuche, die erst zu Ende des Jahres 1901 mit einem befriedigenden, für die Zukunft des Unternehmens viel versprechenden Ergebnis abgeschlossen wurden.

Die pro 1900 erhaltene Tantieme zahlt der Aufsichtsrat selbstverständlich zurück und wird auch das Vermögen des Herrn Direktor Massenbach, der inzwischen verstorben ist, in Anspruch nehmen. Mit der infolge des erwähnten Buchungsfehlers im vorigen Jahre ausgeschütteten Dividende wird er ebenso verfahren, wenn die Generalversammlung dies für richtig und der Billigkeit entsprechend erachten sollte.

NEUE BÜCHER.

Uebungsbeispiele für die elektrolytische Darstellung chemischer Präparate. Zum Gebrauch im Laboratorium für Chemiker und Elektrochemiker. Von K. Elbs. VIII und 100 Seiten mit 8 Figuren. Preis gebunden 4 Mk. Wilhelm Knapp, Halle 1902.

Da die neueren praktischen Leitfaden der Elektrochemie sich mit der präparativen Seite nur kapitelweise beschäftigen, so ist eine besondere Anleitung, und namentlich von so berufener Hand, eine willkommene Ergänzung unserer elektrochemischen Litteratur. Von den behandelten 38 Aufgaben sind 13 anorganischer Natur, die übrigen organischer; die Auswahl ist von erfreulicher Mannigfaltigkeit, und die sorgfältig citierte Originallitteratur giebt Gelegenheit zu weiterer Orientierung. Der Name des gerade auf diesem Gebiet als Autorität bekannten Verfassers ist die beste Empfehlung des Büchleins, welches sich hoffentlich auch in diejenigen Laboratorien Eingang verschaffen wird, die zwar allein der reinen Chemie gewidmet sind, aber doch die elektrischen Mittel besitzen, die vielfach so bequemen und sauberen Darstellungsweisen von Stoffen auf elektrolytischem Wege sich nutzbar zu machen. R. A.

FRAGEKASTEN.

(Die einlaufenden Fragen werden anonym wiedergegeben. Die Antworten, anonym oder gezeichnet, sollen in der Regel nicht vor dem folgenden Hefte erscheinen, um einer allgemeinen Beteiligung dabei Zeit und Gelegenheit zu geben.)

Antwort 13.

Die Frage, wie die Entladepotentiale der verschiedenen Ionen ermittelt oder berechnet werden können, ergiebt sich aus der Betrachtung der, z. B. von Wilsmore (**7**, 254) zusammengestellten Tabelle über diese Grössen, die auch als elektrolytische Potentiale oder als Zersetzungs-Spannung bekannt sind. Aus der Reihenfolge derselben geht hervor, dass die unedlen Metalle ihre Ladung am festesten halten und deshalb am schwierigsten abzuscheiden sind, so dass aus Gemischen verschiedener Ionen bei successive gesteigerter Spannung die Metalle nacheinander, vom edelsten beginnend, getrennt abgeschieden werden können. Speziell über den Fall, wo Metall-Ion und Wasserstoff-Ion gleichzeitig in Frage kommen, siehe z. B. Nernst, Theoretische Chemie, 3. Aufl., S. 674 u. 678 ff.

Es sei darauf aufmerksam gemacht, dass die Entladepotentiale der einzelnen Ionen von ihrer Konzentration in der Lösung abhängen, derart, dass, je verdünnter eine Ionenart ist, desto schwieriger ihre Abscheidung, d. h. desto höher ihr Entladepotential. Es kann also bei gegebener Spannung die Abscheidung einer Ionenart, z. B. *Zn*, aufhören oder stark verzögert werden, wenn an der betreffenden Elektrode infolge Elektrolyse die in der Nähe befindlichen solchen Ionen weitgehend ausgefällt und somit stark verdünnt worden sind, und die Diffussion nicht schnell genug neues Ionenmaterial heranschafft. Durch Rühren kann man solche Verarmungserscheinungen demnach verhindern, wenn auch nicht vollkommen, da es unter Umständen auf die Konzentration in den der Elektrode unendlich nahen adhärierenden Schichten ankommt. R. A.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit, und zwar nach dem Auslande unter Kreuzband, nach dem Inlande ohne solches, wie bei Tageszeitungen. Die Nachlieferung fehlender Nummern ist deshalb im Inlande möglichst bald bei der Bestell-Postanstalt nachzusuchen, ebenso ist diese — wie auch die Geschäftsstelle — von Adressenänderungen zu benachrichtigen. Etwaige weitere Mitteilungen über fehlende Hefte, insbesondere vom Auslande, sind an die Geschäftsstelle zu richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 862. Gyr, Karl, Zürich, Dufour-Strasse 91.

Adressenänderungen.

Nr. 203. Kellner, jetzt: Wien IX/2, Borschkegasse 8.
„ 439. Westhauser, jetzt: Hohenheim bei Stuttgart, Kgl. landw. Versuchsstation.
„ 764. Friedberger, jetzt: Dresden, Viktoriastr. 12.
„ 767. Auerbach, jetzt: Berlin N. 31, Brunnenstrasse 141 — 143.
„ 805. Zehrlaut, jetzt: München, Schellingstr. 41.

Ausgetreten.

Nr. 54. Hepke, per 30. 6. 02.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Herausgegeben von der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft,
unter Leitung von
Prof. Dr. R. ABEGG-Breslau.
Verlag von WILHELM KNAPP in Halle a. S.

Nr. 18. 1. Mai 1902. VIII. Jahrgang.

Die Zeitschrift für Elektrochemie erscheint wöchentlich einmal an jedem Donnerstag im monatlichen Umfang von etwa 6 Bogen. Das Abonnement kostet vierteljährlich Mk. 4,—. Für Mitglieder der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft kostenfrei. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post (Post-Zeitungs-Katalog Nr. 8485), sowie die Verlagsbuchhandlung von Wilhelm Knapp in Halle a. S., Mühlweg 19, entgegen; Inserate werden für die dreigespaltene Petitzeile mit 30 Pfg. berechnet. Bei Wiederholungen tritt Ermässigung ein.

Die Adresse der Redaktion für Manuskripte u. s. w. ist: Professor Dr. R. Abegg, Breslau, Kaiser Wilhelmstrasse 70. Alle **geschäftlichen Zusendungen** werden an Herrn Privatdozent Dr. H. Danneel, Aachen, Theresienstrasse 19, erbeten. Von Originalarbeiten werden, wenn andere Wünsche **auf den Manuskripten** oder **Korrekturbogen** nicht geäussert werden, den Herren Autoren 25 Sonderabdrücke zugestellt.

Inhalt des achtzehnten Heftes.

Namen- und Sach-Register.

Bei der Redaktion eingegangene Abhandlung:

L. Gräfenberg: Ueber das Potential des Ozons (29. 4.).

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 18. 1. Mai 1902. VIII. Jahrgang.

KATHODENAUFLOCKERUNG UND KATHODENZERSTÄUBUNG ALS FOLGE DER BILDUNG VON ALKALILEGIERUNGEN DES KATHODENMATERIALS.

Von *F. Haber* und *M. Sack*.

(Aus dem Chemisch-technischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe i. B.)

§ 1. Die behandelte Aufgabe.

Die vorliegende Mitteilung bringt in Kürze Ergebnisse von Versuchen, welche sich an diejenigen von Bredig und Haber: „Ueber die Zerstäubung von Metallkathoden bei der Elektrolyse mit Gleichstrom“[1]) anschliessen. Eine eingehendere Darstellung des Materiales wird M. Sack später geben.

Bredig und Haber fanden, dass in sauren Lösungen Blei, Wismut und Rosesches Metall bei hohen Stromdichten vorübergehend zerstäuben, und zwar vorzugsweise in verdünnten Säuren. In Alkalilaugen, auf welche in dieser Mitteilung allein eingegangen werden soll, konnten sie dieselben Erscheinungen viel leichter, und zwar bei den verschiedensten Konzentrationen der Lauge erhalten. Blei, Zinn, Thallium und Roses Metall zeigten die Erscheinung in höchst charakteristischer Weise, Antimon, Arsen und Wismut verhielten sich ähnlich. Zink und Cadmium gaben die Erscheinung nicht. Bredig und Haber vergleichen die kathodischen Zerstäubungen mit den Erscheinungen an der Tellurkathode, bei welchen dem Auge sichtbar zunächst Tellurkalium in roten Schlieren entsteht, welches danach im Elektrolyten durch Zutritt von Luftsauerstoff unter Ausscheidung von braunschwarzem Tellur zerfällt, und kommen zu dem Schluss, dass „auch bei ihnen (den kathodischen Zerstäubungen) durchweg Bildung und späterer Zerfall einer Alkalimetalllegierung als Zwischenphase des Vorgangs anzunehmen sind“. Sie stützen sich dabei auf die Thatsache, dass an der Quecksilberkathode Amalgambildung vor dem Eintritt der Zerstäubung prägnant auftritt. Als wesentliche Unterscheidung zwischen diesen zerstäubenden Alkalimetall-Legierungen und dem Tellurkalium wird hervorgehoben, dass die ersteren nicht in Wasser löslich und durch Wasser zersetzlich sind.

Bredig und Haber diskutieren die Frage, ob die Legierungen an sich die Eigenschaft haben, mit Wasser zu zerstäuben, oder ob die elektrolytische Wasserstoffentwicklung dazu notwendig ist, etwa indem die Metall-Legierungen durch die Wasserstoffblasen von der Kathode als Staub abgerissen werden, der danach im Elektrolyten zerfällt. Diese Frage konnte nur so lange zweifelhaft sein, bis entsprechende Legierungen in Substanz dargestellt und ihr Verhalten gegen Wasser geprüft war. Versuche von Bredig und Haber, die im unmittelbaren Anschluss an die angezogene Veröffentlichung angestellt wurden, erledigten sie im erwarteten Sinne. Es zeigte sich, dass Blei und Zinn, mit dem dritten Teil ihres Gewichtes an Natrium legiert, Massen ergaben, die mit Wasser oder Natronlauge unter völlig gleichen Erscheinungen zerstäuben, wie man sie an der Kathode beobachtet. Quecksilber verhielt sich analog. Diese einfachen Handversuche sind nicht in einer besonderen Notiz beschrieben worden, sondern Bredig hat ihr Ergebnis mit wenigen Worten, die in dieser Zeitschrift Bd. **6**, S. 40 (1899) abgedruckt sind, mitgeteilt, als Herr Coehn die Casparischen Versuche vortrug, an die er neuerdings, dem Vorgehen von Bredig und Haber folgend, Versuche über die kathodische Bildung von Legierungen[1]) geknüpft hat. Die Uebereinstimmung zwischen dem Phänomen der kathodischen Zerstäubung von Blei- und Zinnkathoden in Alkalilauge und dem Verhalten der entsprechenden chemisch bereiteten Natriumlegierungen zu Wasser und Alkali ist von solcher Art, dass niemand, der diese leicht zugänglichen Erscheinungen gesehen hat, daran zweifeln wird, dass die Bildung

1) Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft (1898), **31**, III, S. 2741.

1) Coehn und Dannenberg, Zeitschr. f. physikal. Chem. **38**, 609 (1901).

und der Zerfall der kathodischen Alkalimetall-Legierungen die Zwischenphase des kathodischen Zerstäubungsvorganges sind.

Bredig und Haber merken als auffällig an, dass diejenigen Stellen der Kathode, von denen die Wegstäubung stattgefunden hat, ein geschmolzenes Aussehen zeigen. Auch das ist ganz im Einklang mit der Legierungsbildung. Denn wenn man Blei durch Eintauchen in geschmolzenes Natrium oberflächlich mit Natrium legiert und danach in Wasser bringt, so beobachtet man an der Oberfläche des zurückbleibenden massiven Metalls genau dasselbe.

Einer eingehenden Prüfung wurde von uns die Frage unterzogen, wie sich die Zerstäubungserscheinungen zu den von Haber[1]) früher aufgefundenen Auflockerungserscheinungen verhalten. Bredig und Haber konnten seiner Zeit nur vermutungsweise und mit gewissen Bedenken nach Lage des Materiales annehmen, dass die Auflockerung eine Vorstufe der Zerstäubung sei. Wir können dies nun bestimmt behaupten. Auch über die Frage, warum Zink und Cadmium sich abweichend vom Blei und Zinn verhalten, können wir, wenigstens soweit das Zink in Frage kommt, Aufklärung geben.

Die Methode, welche wir verfolgten, bestand darin, dass wir einerseits die Polarisationserscheinungen an Blei und Zinnkathoden in Alkali untersuchten, anderseits Natriumlegierungen dieser Metalle erschmolzen und deren Potential gegen Elektrolyte massen. Da die Natriate, wenn sie einigermaassen natriumreich sind, bei gewöhnlicher Temperatur auf die wässrigen Elektrolyte unter lebhafter Wasserzersetzung wirken, massen wir sie, dem Vorgehen von Dorn und Völlmer[2]) folgend, bei sehr niedriger Temperatur, nämlich unter Kühlung durch einen Aetherkohlensäure-Brei. Von den vier Elektrolyten, die wir für die Benutzung bei dieser Kälte in Betracht zogen, — konzentrierte Kalilauge, konzentrierte Natronlauge, alkoholische Natronlauge und methylalkoholische Chlorlithiumlösung — zeigten sich die beiden ersten ungeeignet und der vierte, den schon Dorn und Völlmer erwähnen, hatte so grosse Vorzüge, dass wir ihn zumeist verwendeten. Wir haben schliesslich diese Methode der Messung auf die Natriumamalgame ausgedehnt und sind zu eigenartigen Ergebnissen gelangt, die für das Verständnis der von uns befolgten Messweise von Belang sind und auch die von Ostwald in seinem Lehrbuch der allgemeinen Chemie (II, 2, S. 908 [1893]) über die Potentiale gefrorener Amalgame ausgesprochenen Gedanken teils bestätigen, teils ergänzen.

§ 2. Bleinatrium.

Wir fragten uns zunächst: Bei welchem Wert des Potentialsprunges Natronlauge/Bleikathode tritt die Zerstäubung auf? Wir polarisierten zunächst nach dem Vorbild von Sokolow[1]), Nernst[2]), Glaser[3]), Bose[4]) Bleikathoden, welche die Gestalt sehr feiner Spitzen hatten, in dreifach normaler Natronlauge. Die Anode bestand aus Platin. Das Potential der unter Strom stehenden Spitze massen wir nach der Fuchsschen Methode gegen Quecksilber, das unter Oxydul in Natronlauge ($^1/_1$ norm.) ruhte. Diese „Mercuroelektrode“ fand Smale —0,132 Volt, bezogen auf $H/H^{\cdot}$ $^1/_1$ norm. als Nullmarke[5]). Eine kleine Inkonstanz derselben, die man nach Wilsmores Versuchen an $Hg|Hg_2O\ KOH$ vermuten kann, ist für uns belanglos, da bei unseren Messungen die Hundertstel Volt um der Natur der gemessenen Grössen willen Zufallswerte sind. Gegen Wasserstoff von Atmosphärendruck im gleichen Elektrolyten war unsere Mercuro-Elektrode um 0,942 Volt positiv. Wir fanden in vier Messreihen bei sprungweiser Steigerung der polarisierenden Kräfte die Zerstäubung bei 2,4 bis 2,5 Volt Spannungsdifferenz der Vergleichselektrode gegen unsere Spitze. Wir merken an, dass wir an Natrium in methylalkoholischem Chlorlithium bei der Temperatur des Aetherkohlensäure-Breies 2,7 Volt gegen Quecksilber fanden, das unter seinem Oxyd im gleichen Elektrolyten bei derselben Temperatur war. Quecksilber unter seinem Oxyd in $^1/_1$ norm. $NaOH$ bei Zimmertemperatur fanden wir 0,05 Volt unedler als unsere Vergleichselektrode. Ersatz der Natronlauge durch

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. **16**, 447 (1898), vergl. F. Bran, diese Zeitschr. **8** (1902), S. 200.

2) Wied. Ann. **60**, 468 (1897).

1) Wied. Ann. **58**, 209.

2) Ber. d. Deutschen chem. Ges. **30**, II, 1547 (1897).

3) Diese Zeitschr. **4**, 355 (1898).

4) Diese Zeitschr. **5**, 153 (1898).

5) Vergl. Wilsmore, Zeitschr. f. physikal. Chem. **35**, 325 (1900).

die regelmässig benutzte Lösung von 1,56 % *LiCl* in Methylalkohol machte bei gewöhnlicher Temperatur das Quecksilber unter seinem Oxyd um 0,16 Volt edler als unsere Vergleichselektrode. Abkühlung auf die Temperatur des Aetherkohlensäure-Breies verminderte diesen Potentialabstand gegen die bei Zimmertemperatur verbleibende Vergleichselektrode ($Hg\,Hg_2O\ ^1/_1\,NaOH$) auf 0,08 bis 0,09 Volt, um welche die gekühlte Mercuri-Elektrode edler blieb. Die Zerstäubung setzt also nur wenige Zehntel Volt vor dem Punkte an, wo, dem Potential nach, metallisches Natrium erscheinen würde. Nun bleibt zweifelhaft, wieviel Potentialgefälle im Elektrolyten man bei dem geschilderten Vorgehen mitmisst. Wir stellten deshalb eine weitere Versuchsreihe mit der Lugginschen Kapillare an, die Haber eingehend beschrieben hat[1]), indem wir ein mit Guttapercha sorgsam isoliertes Bleistück polarisierten, welches dem Elektrolyten nur eine einzige ebene, kreisförmige, 1 qcm grosse Fläche blank darbot, an welcher die Messkapillare anlag. Das Ergebnis war indessen zahlenmässig im wesentlichen das gleiche. Die Stromdichten, welche die Elektrode zur Zerstäubung verlangte, wechselten von 0,33 Amp/qcm bis über 1 Amp/qcm. Es hängt dies offenbar mit dem Zustand der Elektrode zusammen, die, wie gleich zu erläutern, schon bei kleineren Strömen sich auflockert und so ihre Oberfläche mechanisch ändert. Beim Verkleinern der polarisierenden Stromstärke hört die Zerstäubung wieder auf, sobald das Potential aus dem angegebenen Intervall heraustritt.

Betrachten wir nun die Verhältnisse bei schwächeren polarisierenden Strömen. Nach den Herren Coehn und Dannenberg hat der Wasserstoff am Blei + 0,36 Volt „Ueberspannung“. Es besagt dies für unsere Verhältnisse, dass dem Wert von rund 1,3 Volt gegen die Mercuro-Elektrode eine charakteristische Bedeutung zukommt. Das können wir auf Grund unserer Versuche mit der Lugginschen Kapillare insofern bestätigen, als sich in der Nähe dieses Wertes in der That eine erste Schwenkung der Polarisationslinie bemerkbar macht, wenn man die Messungen in dem Koordinatensystem Strom-Spannung graphisch aufträgt. Eine deutliche Wasserstoffentwicklung tritt erst später auf, was ebenfalls mit Casparis und Coehns Beobachtungen stimmt. Man erhält natürlich etwas wechselnde Zahlen für den Beginn dieser deutlichen und fortlaufenden Wasserstoffentwicklung, aber man kann allgemein sagen, dass bei der Spannung von 1,6 bis 1,7 Volt gegen die Mercuro-Elektrode eine regelmässige Wasserstoffentwicklung unter recht merklicher Zunahme des Stromflusses eintritt. Es ist dies jene Spannung, bei welcher die kathodische Stromdichte die Grössenordnung Milliamp/qcm erreicht.

Betrachten wir nun die Oberfläche der Elektrode genau, nachdem wir sie eine längere Zeit einer Polarisation ausgesetzt haben, die sie 1,7 Volt negativ gegen die Mercuro-Elektrode macht, so bemerken wir, dass sie matt geworden, d. h. schwach aufgelockert ist.

Dieses Phänomen könnte ja nun darauf beruhen, dass auf der Kathode Metall ausgefällt wird, das sich zuvor im Elektrolyten gelöst hat, oder als Verunreinigung darin war. Wir haben aber bei allerhand Kontrollversuchen keine Stütze für diesen Einwand finden können. Wenn aber die Erscheinung danach thatsächlich eine Auflockerung darstellt, so ist anzunehmen, dass bei dieser Spannung sich ein Natriumblei bildet, welches sekundär mit Wasser zerfällt. Wenn diese Annahme zutrifft, so müssen die Natriate mit diesem Potential die Eigenschaft haben, heftig mit Wasser zu reagieren, denn sonst wäre nicht verständlich, dass gerade in diesem Spannungsgebiet Stromstärke und Wasserstoffentwicklung charakteristisch erheblich werden. Es muss aber auch weiter vermutet werden, dass die Natriate des Bleies mit weniger Natriumgehalt und edlerem Potential, wenn solche existieren, sich abweichend verhalten, denn sonst müssten die Erscheinungen schon bei geringerer Spannung auftreten. Dies trifft nun ganz genau zu. Wir haben, nach mancherlei Versuchen, Natrium-Bleimassen in bedeckten Eisentiegeln unter heftiger Wasserstoffrührung erschmolzen und in Rüböl abgeschreckt. Bruchstücke der erstarrten Schmelze wurden bei der Temperatur des Aetherkohlensäure-Breies gegen Quecksilber unter Quecksilberoxyd in dem gekühlten, methylalkoholischen Chlorlithium bestimmt. Die gemessenen Stücke wurden danach sofort analysiert. Es ergab sich, dass die Legierungen

1) Zeitschr. f. physikal. Chem. **32**, 208 (1900).

mit 4,5 % Natrium harte, schwer zu zerkleinernde Massen von blättrig krystallinem Gefüge bilden, die bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser relativ langsam Wasserstoff entwickeln und annähernd das Potential des Bleies bei der Messung in der Kälte ergeben (0,6 Volt gegen die Vergleichselektrode). Legierungen mit 8 % Natrium und darüber zeigen — die relativ natriumarmen nur dann, wenn ihre frische Bruchfläche mit Wasser in Berührung kommt — in allen Fällen eine plötzliche Verstäubung, die einer langsamen Wasserstoffentwicklung Platz macht. Je mehr Natrium sie enthalten, um so heftiger wird die Zerstäubung, bis man schliesslich zu feinen, blauen bis olivenfarbenen Nadeln kommt, die mit Wasser direkt zu Bleistaub zerfliegen.

Die Legierungen mit 8 % *Na* zeigen Potentiale von rund 1,7 Volt gegen die Mercuri-Elektrode. Mit wachsendem Natriumgehalt (bis etwa 30 %) nimmt dies rasch bis 2,0 gegen die Mercuri-Elektrode zu. In dem Intervall von 4,5 bis 8,0 % *Na* findet man schwankende Verhältnisse. Es gehen aber immer folgende Eigentümlichkeiten der Natriate Hand in Hand: Die Stücke der zerschlagenen Schmelze, welche spröder als die anderen sind, also leicht beim Daraufschlagen springen, zeigen auf frischen Bruchflächen beim Einwerfen in Wasser eine momentane Zerstäubung und ein unedles Potential bei der Messung. Die festeren Partikel, die sich schwer zerkleinern, zeigen keine Spur Zerstäubung mehr und sind edel im Potential. Man wird leicht verstehen, dass es ausserordentlich schwierig ist, eine scharfe Grenze festzustellen, denn die Bruchflächen desselben Legierungsfragmentes zeigen oft Unterschiede, während die Analyse nur den Durchschnittsgehalt im ganzen Fragmente giebt. Durch möglichst sorgsame Rührung der feuerflüssigen Masse und rasches Abschrecken haben wir die Kontinuität des Natriumgehaltes möglichst angestrebt. Wir geben die Analysen und die Potentiale zweier Legierungen, die in dem unsicheren Intervall liegen und im Natriumgehalt wohl nahe an dem Punkte stehen, wo der Sprung im Potential auftritt und die deshalb teils edle, teils unedle Werte aufweisen. Die Potentiale sind gegen $Hg \mid HgO$ gemessen, das in methylalkoholischem Chlorlithium bei der Temperatur des Aetherkohlensäure-Breies ruhte.

	I.			II.	
% *Na*	6,1	6,2	6,3	6,2	6,2
Volt	1,0 bis 1,4	1,0 bis 1,4	1,6	0,7	1,4 bis 1,8

Die Verhältnisse liegen hier nicht so günstig wie in einigen von Herschkowitsch[1]) in seiner wertvollen Arbeit untersuchten Fällen, dass bestimmte chemische Individuen sich klar erkennen liessen. Aber der grosse Sprung im Potential diesseits und jenseits einer Legierung von ungefähr 6,2 % Natrium ist deutlich.

Wir schliessen aus der Uebereinstimmung der Potentialwerte, aus dem Verhalten der chemisch bereiteten, edlen und unedlen Bleinatriate gegen Wasser und dem Zusammentreffen lebhafteren Stromflusses und lebhafter Wasserstoffentwicklung mit der Auflockerung (Mattwerden) der Bleikathode, dass der Austritt des positiven Stromes in Natronlauge im wesentlichen geknüpft ist an die Bildung und den späteren Zerfall von Natriaten des Kathodenmateriales. Die wesentliche Wasserstoffentwicklung an diesen Kathoden ist also sekundär. Inwieweit für den winzigen Stromdurchgang bei kleinen Kräften etwa bis 1,4 Volt gegen die Mercuro-Elektrode direkte Abladung von $H^{\cdot}$-Ionen mit Bildung der Natriate konkurriert, wollen wir nicht erörtern.

Wir wollen hier noch eine Bemerkung über den Elektrolyten machen. Die methylalkoholische Chlorlithium-Lösung hat die angenehme Eigenschaft, klar und dünnflüssig in der Kälte des Aetherkohlensäure-Breies zu sein und von Kohlensäure nicht verändert zu werden. Dass sie in Bezug auf $Na^{\cdot}$-Ionen unbestimmt ist, macht für die groben Daten, welche wir suchten, nichts aus, wie wir später bei den Amalgamen durch Vergleichsmessung mit alkoholischer Natronlauge bestätigten.

§ 3. Zinnnatrium.

Hier sind gegenüber dem Bleinatrium fast nur Abweichungen in den numerischen Werten zu verzeichnen. Die Arbeitsweise war die gleiche. Den Punkt der beginnenden Zerstäubung mit Zinnspitzen in brauchbarer Art zu finden, gaben wir auf, weil diese Versuche zwei Fehlerquellen in sich schlossen. Erstlich sieht man den grauen Zinnstaub an der feinen

1) Zeitschr. f. physikal. Chem. **27**, 123.

Spitze nicht so gut, dass nicht eine beginnende Zerstäubung dem Auge an der lebhaft gasenden Kathode leicht entginge. Dann sieht man mit dem auf die polarisierte Spitze gerichteten Mikroskop sehr deutlich, dass die Blasen des Wasserstoffes sich in einer Art an die Zinnspitzen hängen, die den Stromzutritt zu denselben bei erheblicher Stromdichte auf enge Flüssigkeitswege einschränkt, und es kommt dadurch ein unkontrollierbares Potentialgefälle als Fehler in die Messung. An Zinnflächen mittels der Lugginschen Kapillare gelang die Bestimmung hingegen gut. Da das Zinn in unserer Lauge eine höhere Stromdichte verlangt, als das Blei, um zu verstäuben (obwohl es dabei ein minder unedles Potential als das Blei besitzt!), so wird die Kathode leicht heiss. Wir ordneten sie deshalb in besonderer Art an. Wir überzogen nämlich ein kleines Platinfenster in einem grossen Reagenzglas schmelzflüssig mit Zinn, füllten Quecksilber in das Reagenzglas und benutzten dies, um der Zinnfläche durch das trennende Platin hindurch den Strom zuzuführen. Die Zerstäubung trat hier bei 2,3 bis 2,4 Volt gegen die Mercuro-Elektrode auf. Auch die Wasserstoffentwicklung tritt hier früher auf, und das kritische Intervall, in welchem dieselbe rasch zunimmt und der Strom stark wächst, liegt bei 1,3 bis 1,4 Volt gegen die Mercuro-Elektrode. Die Thatsache, dass die Auflockerung die Vorstufe der Zerstäubung ist, konnten wir auch hier leicht feststellen, indem wir eine Zinnfläche von 12 qmm Fläche 75 Minuten so polarisierten, dass ihre Potentialdifferenz gegen die Mercuro-Elektrode (mit der Lugginschen Kapillare gemessen) 1,64 bis 1,65 Volt betrug. Sie war danach deutlich grau. Die Untersuchung der Legierungen, die wir chemisch in gleicher Art, wie beim Blei, bereiteten, ergaben einen ganz analogen Sprung, der sich mit dem ganz analogen Verhalten gegen Wasser paarte. Wir geben folgende numerische Werte. Die Potentialabmessung geschah wie bei den Bleinatriaten.

Na-Gehalt . . %	5,62	5,97	6,2	6,5	6,6	6,7
Potential in Volt .	0,25	0,30	1,00	1,00	0,64	1,04
Na-Gehalt . . %	8,6	8,5	8,7	8,5	etwa 10	
Potential in Volt .	1,4	1,28	1,32	1,44	1,54	1,50

Die angeführten Legierungen von 8,6 % an zeigen die beginnende Zerstäubung und heftige Anfangswirkung auf Wasser ebenso durchgehend, wie jene unter 6 % *Na* sie nicht zeigen. Der Punkt 6,1 % *Na* entspricht bei einem einheitlichen chemischen Individuum der Formel Sn_3Na, aber die Methode erlaubt uns nicht die Grenze sicher festzulegen. Die Analysenzahlen sind hier wie früher aus Doppelbestimmungen genommene Mittel.

Wir haben wieder denselben Parallelismus, den wir beim Bleinatrium hatten, und der unseres Erachtens die entscheidende Instanz für die Beurteilung der Phänomene abgiebt. Es paart sich einerseits mit dem Sprung in den Potentialen der Legierungen eine charakteristische Veränderung ihrer Wirkung auf Wasser; es paart sich anderseits eine deutliche und dauernde Wasserstoffentwicklung an der Kathode mit den Werten des Kathodenpotentials, welche jenen der unedlen Legierungen in den Grenzen der Messfehler gleich sind. Wir haben schliesslich wieder die Auflockerung der Kathodenoberfläche als Bestätigung, dass hier thatsächlich die Wasserstoffentwicklung das sekundäre kathodische Phänomen ist. Wir schliessen wieder, dass der Austritt des positiven Stromes aus der Natronlauge an der Zinnkathode im wesentlichen geknüpft ist an die Bildung und den sekundären Zerfall der Natriate des Zinns. Inwieweit für den winzigen Stromdurchgang bei kleinen Kräften Abladung von $H^{\cdot}$-Ionen mit Bildung von Natriaten konkurriert, wollen wir wiederum nicht erörtern.

Schliesslich möchten wir noch folgende Anmerkung über die kathodische Zerstäubung machen. Wenn chemisch dargestelltes Zinnnatrium und Bleinatrium schon dort auf frischen Bruchflächen die beginnende Zerstäubung zeigen, wo die Kathode noch nicht zerstäubt, sondern sich erst auflockert, so entspricht das der Natur der Sache. Die Natriumlegierung entsteht ja elektrochemisch an der äussersten Oberfläche des Metalls und zerfällt wieder. Das Wegstäuben an der Kathode kann aber erst erwartet werden, wenn die Umwandlung der Kathode in das zerstäubende Natriat bis in eine gewisse Tiefe des Kathodenmaterials hin eingreift. Damit dies aber zu stande kommt, muss die Polarisation naturgemäss sehr weit steigen. Bei den chemisch bewirkten Legierungen hingegen ist das zerstäubungsfähige Natriat durch die ganze Materialdicke hindurch bereits vor-

handen. So wird die erste Entstehung des zerstäubungsfähigen Natriats an der Kathode nur Quelle der Auflockerung, während an der chemisch bereiteten Legierung eine, wenn auch höchst schwache, so doch schon erkennbare Zerstäubung der gleichen Masse auftritt. Als bemerkenswerte Bestätigung dieser Auffassung heben wir noch hervor, dass die kathodische Zerstäubung, wie man am Blei besonders schön sieht, nicht langsam mit steigender Polarisation von spurenweisem zu lebhaftem Geschehen fortschreitet. Sie setzt vielmehr stets überraschend und heftig ein, etwa wie das Kochen nach einem Siedeverzug oder die Krystallisation nach einer Ueberkaltung.

§ 4. Zink.

Ganz anders als das Blei und Zinn verhält sich nun das Zink. Es verstäubt nicht als Kathode, und wir konnten es auch nicht oberflächlich auflockern. Charakteristischerweise gelang es uns auch nicht bei Versuchen, die denen analog waren, die wir mit Blei und Zinn machten, es mit Natrium zu legieren. Es soll an dieser Stelle bei diesen negativen Versuchen nicht geweilt werden. Es lässt sich anscheinend zwar bei hoher Temperatur eine Spur Natrium in das Zink und umgekehrt hineinbringen, aber doch nur so wenig und so schwierig, dass man bei gewöhnlicher Temperatur, wo die Löslichkeitsgrenzen enger zu erwarten sind, nicht erstaunen kann, kein Zeichen einer elektrochemischen Legierungsbildung zu entdecken. Heycock und Neville[1]) haben sich ebenfalls vergeblich bemüht, Zink mit Natrium zu legieren. Cadmium hat Kurnakow[2]) in mannigfaltigen Verhältnissen mit Natrium legiert, aber auch hier kommt die Legierung zum wenigsten vergleichsweise schwer zu stande. Doch wollen wir über die Verhältnisse beim Cadmium noch nichts Definitives sagen.

§ 5. Platin.

Wir haben uns schliesslich gefragt, wie sich Platin gegen Natrium verhält. Davy[3]) und Viktor Meyer[4]) haben schon beiläufig bemerkt, dass es bei sehr hoher Temperatur von Natrium angegriffen wird. Wir hängten ein Platinblech in geschmolzenes Natrium nnd erhitzten bedeckt einige Minuten auf Rotglut. Dann brachten wir das Blech in Alkohol. Wir erwarteten, dass es sich aufgelockert zeigen würde, und dies war in höchstem Maasse der Fall. Als der Alkohol das Natrium fortlöste, fielen mehrere Decigramm lockeres Platinpulver im Alkohol nieder, während das Blech grauschwarz zurückblieb. Wir haben also wieder in gesteigerter Form das Phänomen vor uns, welches wir an der Platinkathode bei sehr hoher Stromdichte wahrnehmen.

1) Journ. Chem. Soc. **55**, 674 (1889).
2) Zeitschr. f. anorg. Chem. **23**, 439.
3) Ostwald, Elektrochemie. Leipzig 1896. S. 206.
4) Ber. d. Deutschen chem. Gesellsch. **13**, 391.

§ 6. Natriumamalgam.

Hier liegen die Dinge etwas abweichend. Amalgame mit 15 bis 20% *Na* und darüber zeigen im Wasser oder Alkali die Eigenschaft, sich plötzlich zu einem Schwamm aufzublasen, der weiter Wasserstoff entwickelt. Bei der elektrochemischen Zerstäubung geht die Verteilung des Metalles bis zum Staub. Es ist aber zu bedenken, dass das Quecksilber als flüssiges Metall die denkbar günstigsten Bedingungen für ein Verkleben der Teilchen bietet, insbesondere auch, da die Legierung beim Einwerfen in Wasser oder Alkali sehr heiss wird. Polarisationsversuche haben wir hier nicht gemacht. Auflockerung ist bei dem flüssigen Metall natürlich ausgeschlossen.

Wir geben also hier nur die Resultate der Messung von Amalgampotentialen. Die folgende Serie ist gemessen gegen die Mercuro-Elektrode, die bei Zimmertemperatur sich befand, während der Elektrolyt methylalkoholische Chlorlithiumlösung im Aetherkohlensäure-Brei war. Die Amalgame wurden schmelzflüssig in Glasröhrchen eingesogen, in welchen sie erstarrten. Die Stromzuführung lief in dem Glasrohr in Gestalt eines Eisendrahtes zum Amalgam. Wir schnitten die Röhren so ab, dass das Amalgam an der Schnittstelle freilag, und tauchten dieses Ende in den mit Aetherkohlensäure gekühlten Elektrolyten. Nach der Potentialmessung schnitten wir ein Stück des Glasrohres ab, dessen Lumen von der Legierung erfüllt war, und bestimmten in dieser Legierung Natrium und Quecksilber. Bei den 24 Analysen missglückten zwei Quecksilberbestimmungen, alle übrigen ergaben für die Summe von Natrium und Quecksilber zwischen 99,8 und 100%.

			$Hg_6 Na$							$Hg_5 Na$
Na-Gehalt . %	1,78	1,82	2,03	2,03	2,07	2,10	2,10	2,12	2,20	2,22
Potentialdifferenz gegen die Mercuro-Elektrode	0,45	0,47	0,60	0,61 bis 0,80	0,5 bis 1,4	0,68 bis 0,95	1,1	0,7	1,53 bis 0,8	1,22
	Na 1,88%									*Na* 2,25%

Na-Gehalt %	2,26	2,26	2,45	2,50	2,55	2,63	2,70	2,74
Potential-differenz gegen die Mercuro-Elektrode	0,62 bis 1,24	1,44	1,46	1,44	1,66	1,4 bis 1,6	1,35	1,60

$Hg_4 Na$

Na-Gehalt . . %	2,76	2,77	2,94	3,08	3,27	3,34
Potentialdifferenz gegen die Mercuro-Elektrode	1,65	1,89	1,70	1,92	1,82	1,80

Na 2,796%

Wir haben noch viele andere solche Messungen ausgeführt, indem wir den Gehalt an Natrium nach aufwärts bis zu 25% und ebenso nach abwärts weiter variierten. Es wird genügen, dass die Legierungen über 3% hinaus bis 25% in unregelmässigem Anstieg sämtlich in dem Intervall von 1,8 bis 2,05 Volt lagen. Dass die Werte der Amalgame mit 2,3 bis 3% *Na* nach der Tabelle um einige Zehntel Volt edler sind, ist, wie erneute Versuche in diesem Intervall des Natriumgehaltes lehrten, zufällig. Der Elektrolyt macht für die Lage der Potentiale nichts Erhebliches aus. Wir verglichen eine Anzahl Amalgammessungen in alkoholischer Natronlauge und in Chlorlithium, das in Methylalkohol gelöst war, bei der Temperatur des Aetherkohlensäure-Breies. Die alkoholische Natronlauge war durch Eintragen von 23 g *Na* in 1 Liter 95 prozentigen Alkohol hergestellt. Wir fanden in

Na-Gehalt . . %	2,29	2,5	3,7	5,0	15,0	25,0
Methylalkoholische Chlorlithiumlösung	1,75	1,8	1,83	1,905	2,025	1,98
Alkoholische Natronlauge	1,87 bis 1,67	1,86	1,87	1,92	1,965	2,19

Sobald die Amalgame $>$ 2,3% Natrium enthalten, sind sie also in beiden Elektrolyten typisch unedel. Zu bemerken ist, dass man das ruhende Amalgam in der ruhenden Lösung messen muss. Kräftige Erschütterung wirft das Potential, namentlich in Chlorlithiumlösung, vorübergehend um Beträge, die einen Volt überschreiten können, nach der edlen Seite.

Bei 2,3% *Na* beginnt ein Gebiet schwankender Werte, welches bis 1,8% reicht, wenn man nur die Messungen in Chlorlithiumlösung ins Auge fasst. Abwärts von 1,8% *Na* findet man nicht leicht eine Legierung, welche in Chlorlithiumlösung nicht nahezu so edel als Quecksilber wäre. In der alkoholischen Natronlauge, die wir zum Vergleiche verwandten, fanden wir dieselben Legierungen, die in der Chlorlithiumlösung schon ganz dicht am Quecksilberpotential stehen, oftmals viel unedler. So führen wir an, dass ein Amalgam mit 1,366% *Na*, das in der Chlorlithiumlösung bei wiederholten Messungen immer 0,4 bis 0,6 Volt gegen die bei Zimmertemperatur befindliche Mercuro-Elektrode aufwies, in alkoholischer Natronlauge im Wertbereich 0,634 bis 1,12 Volt schwankend gefunden wurde. Es liegt das aber nicht an dem Unterschied des Natrium- und des Lithiumsalzes, also daran, dass der eine Elektrolyt *Na*-Ionen von Haus aus enthält, der andere nicht. Denn als wir statt des reinen Methylalkohols einen erheblich wasserhaltigen zur Aufnahme des Chlorlithiums verwendeten, zeigte sich, dass selbst ein 0,5% *Na* enthaltendes Amalgam noch 1,12 Volt unedel gegen die Mercuro-Elektrode war.

Das Wesentliche ist, dass einerseits die Amalgame mit $>$ 2,3% Natrium typisch unedel sind, während Amalgame, die nur einige Zehntel Prozent Natrium enthalten, typisch edel sind. Diese armen Amalgame aber weisen bei gewöhnlicher Temperatur in Natronlauge rund 2,0 Volt gegen die Mercuro-Elektrode auf. Sie sind also bei gewöhnlicher Temperatur um volle 1,5 Volt unedler, als in der Kälte des Aetherkohlensäure-Breis. Aufklärung bringt folgender Versuch. Im H-förmigen Gefäss, wie man es für Normalelemente verwendet, wurde in beide Schenkel dasselbe sehr verdünnte, völlig flüssige Amalgam gegeben und danach das Gefäss mit alkoholischer Natronlauge beschickt. Von dieser ging ein Heber zur Mercuro-Elektrode. Dasselbe wurde mit methylalkoholischer Chlorlithiumlösung als Elektrolyt ausgeführt. Nun wurde der eine Schenkel gekühlt. Das Ergebnis in beiden Elektrolyten war, dass das gekühlte Amalgam so lange langsam unedler wurde, bis es steinhart gefroren war, dann wurde es rapide edler. Als die Aetherkohlensäure-Kühlung entfernt wurde, kehrte der Vorgang sich um. Als Beispiel sei der Chlorlithiumversuch gegeben. a) ist der unveränderte, b) derjenige Amalgamschenkel, der zuerst gekühlt und gefroren, dann wieder aufgetaut wird. Die Voltwerte sind

gegen die Mercuro-Elektrode gemessen, der Kontrollwert, 1,59 Volt, wurde erhalten, indem man die Schenkel gegeneinander mass:

a) 1,94 Volt

b) 1,94 Volt $\xrightarrow{\text{gekühlt}}$ 1,99 ⟶ 2,00 fest werdend fällt rasch

a) 1,93 1,91

1,59

b) ⟶ 0,414 langsam weiter bis ⟶ 0,32 auftauend beim Erweichen

b) ⟶ 1,94 ⟶ 1,99 ⟶ 2,02 ⟶ 2,01.

Der in der Kälte erreichte tiefe Wert ist kein anderer als der des Quecksilbers selbst. Man sieht also, dass durch die völlige Erstarrung das Potential des Amalgams auf den Wert für Quecksilber herabspringt.

Für die einfachste Deutung halten wir die folgende:

Das Quecksilber bildet mit dem Natrium mehrere wohldefinierte Amalgame, zum Teil unter erheblicher, von Berthelot[1]) gemessener Wärmetönung. Diese Amalgame werden sich gegen $Na^{\cdot}$-Ionen wie Natrium von verkleinertem Lösungsdruck (P', P'' u. s. w. für die verschiedenen Amalgame) verhalten. Die wichtigsten unter diesen Amalgamen sind ausser Hg_2Na, auf welches Kurnakow[2]) und Maey[3]), letzterer aus eigenen und Berthelotschen Daten, schliessen, und das im Gange unserer Potentialwerte nicht bemerkbar wird, vornehmlich Hg_6Na und Hg_5Na. Ueber beide existiert eine ganze Litteratur. Wir führen rücksichtlich Hg_6Na die Arbeiten von Kraut und Popp[4]), von Berthelot[1]), von Guntz und Férée[5]), von Kerp, Böttger und Winter[6]) an. Hg_5Na ist nachgewiesen durch Schumann[7]), durch Grimaldi[8]), durch Kerp[9]), durch Guntz und Férée[5]), durch Maey[3]), durch Kerp, Böttger und Winter[6]). Kerp und Böttger zeigen, dass die Amalgame, wie die Salzhydrate, begrenzte Stabilitätsgebiete haben. Hg_6Na ist nach ihnen unter, Hg_5Na über $40\frac{1}{2}^0$ stabil. Jedenfalls gehen bei gewöhnlicher Temperatur die Umwandlungen sehr träge, wie Schumann besonders betont. Ein heiss bereitetes Amalgam mit $<$ 2,25% Na wird im allgemeinen bei Zimmertemperatur aus Hg_6Na, Hg_5Na und Quecksilber bestehen, welches diese Amalgame gelöst enthält. Ein Amalgam mit $<$ 1,88% Na wird in jedem Falle Quecksilber neben Hg_6Na und eventuell Hg_5Na enthalten. Der Potentialsprung Amalgam $Na^{\cdot}$-Ionen muss bei gewöhnlicher Temperatur für Hg_5Na und Hg_6Na fast gleich sein, da die Gleichgewichtstemperatur für beide der Zimmertemperatur nach Kerp und Böttger nahe liegt. Ein halbflüssiges Amalgam wird bei Zimmertemperatur an allen Punkten seiner mit dem Elektrolyten Natronlauge in Kontakt stehenden Oberfläche fast genau dasselbe Bestreben haben, $Na^{\cdot}$-Ionen in die Lösung zu schicken, da die flüssigen Anteile mit den festen Amalgamen gesättigt und so mit diesen äquipotentiell sind. Verdünnung mit Quecksilber macht das Amalgam naturgemäss nur sehr langsam edler. So weisen die ganz verdünnten Natriumamalgame, was im Einklang steht mit Le Blancs[1]) Angaben und analog ist den Beobachtungen von Lindeck[2]), nur wenig edlere Werte als die halbflüssigen auf. Kühlt man nun langsam ab, so mögen sich wohl noch quecksilberreichere Amalgame, wie Guntz und Férée eines beobachteten, bilden[3]). Kühlt man aber plötzlich auf die Temperatur des Aetherkohlensäure-Breis ab, so ist im Einklang mit Cohens[4]) schönen Zinnversuchen anzunehmen, dass die Umwandlungen durch die Kälte gelähmt werden, und es wird bei Amalgamen mit $<$ 2,25% Na vermutlich, bei solchen mit weniger als 1,88% Na wohl sicher ein grösserer oder kleinerer Bruchteil von reinem Quecksilber in der fest gewordenen Masse vorhanden sein. Durch das plötzliche Gefrieren also ist eine Veränderung gegeben, denn nunmehr haben wir nicht mehr eine homogene Lösung oder eine Lösung mit Bodenkörper von gleichem

1) Ann. Chim. Phys. [V] **18**, 442.
2) Zeitschr. f. anorg. Chem. **23**, 439.
3) Zeitschr. f. physikal. Chem. **29**, 119 (1899).
4) Liebigs Ann. der Chem. und Pharmacie **159**, 188 (1871).
5) Compt. rend. **131**, 182 (1900).
6) Zeitschr. f. anorg. Chem. **25**, 1 (1900).
7) Wied. Ann. **43**, 111 (1891).
8) Beiblätter zu Wied. Ann. (1888) **12**, 60.
9) Zeitschr. f. anorg. Chem. **17**, 284 (1898).

1) Zeitschr. f. physikal. Chem. **5**, 467.
2) Wied. Ann. **35**, 311 (1888).
3) Vergl. auch Mazzotto, Atti d. R. Instituto Veneto di scienze [7] **IV**, 1311 u 1527. (Das Original war uns nicht zugänglich).
4) Zeitschr. f. physikal. Chem. **35**, 588 (1900).

Lösungsdruck P', sondern neben fester Legierung festes Quecksilber. Jetzt bildet jedes Partikelchen reinen Quecksilbers, das neben einem Partikelchen des Amalgams liegt, mit diesem und dem Elektrolyten eine kurz geschlossene Kette, deren Bethätigung bei der niederen Temperatur noch immer so weit möglich ist, dass das Natrium von der äussersten Amalgamschicht verschwindet, die dadurch in eine kohärente Quecksilberschicht übergehen kann. Die Legierung geht also, indem sie total erstarrt, in ein Metallgemenge aus unedlen und edlen Stoffen über, während sie bei gewöhnlicher Temperatur eine homogene unedle Lösung ist oder aus einem unedlen, flüssigen und einem gleich unedlen, festen Anteil besteht. Bei gewöhnlicher Temperatur können wir diese Dishomogenität nicht genau nachbilden, denn wenn wir zum Amalgam einen Tropfen flüssiges Quecksilber setzen, laufen beide zusammen und die Masse wird sofort homogen. Aber wir können sie annähernd nachbilden, indem wir einen Eisen- oder Platindraht mit dem verdünnten Amalgam unter Natronlauge in Kontakt setzen.

Wenn man das Potential eines thalergrossen Tropfens ganz beweglichen, verdünnten Natriumamalgames, — welches für sich allein unter verdünnter Natronlauge kaum merklich Wasserstoff entwickelt, aber es sofort thut, wenn man es mit einem Eisendraht berührt —, gegen die Mercuro-Elektrode misst, findet man, dass es um $^1/_2$ Volt, ja noch mehr im Augenblicke der Berührung mit Eisen edler wird. Dabei tritt, wie zu erwarten, Wasserstoff am Eisen auf. Die Erscheinung ist unzweifelhaft dadurch zu erklären, dass Natrium an der Oberfläche des Amalgams in dem Moment in die Lösung als Ion übertritt, wo der Eisenkontakt das kurzgeschlossene Element herstellt, das wir mit Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur nicht machen können.

Die Verarmung der Amalgamoberfläche an Natrium wird aber hier begrenzt durch den rasch erfolgenden Zutritt dieses Metalls aus dem Innern des Amalgams, und das Potential steigt deswegen nicht so tief hinab, wie in der Kälte. Höchst sinnfällig wird die Erscheinung durch die Kapillarkräfte. Im Momente der Berührung mit Eisen zuckt der Amalgamtropfen zusammen, indem die Natriumverarmung an seiner Oberfläche seine Kapillarspannung wachsen lässt. Im Moment, wo der Eisenkontakt aufgehoben wird, breitet er sich durch den Natriumzutritt zur Oberfläche wieder aus. Durch passende Stellung des Eisenkontaktes am Rande des Tropfens erhalten wir dasselbe Phänomen des zuckenden elektrischen Herzens, das Ostwald[1]) beschrieben hat. Nur wird hier das Amalgam edler beim Kurzschluss, und das Eisen ist Kathode, während es bei Ostwalds Anordnung (*Hg* unter Chromsäure-Schwefelsäure) unedler wird und der Eisendraht Anode ist. Demgemäss ist bei dem Versuch, der hier beschrieben wird, das Eisen durch Platin vertretbar, bei dem Versuch von Ostwald nicht. Kurz, wenn es erlaubt ist, diese Wendung zu gebrauchen: Ostwalds Herz liegt auf dem ansteigenden und das unsere auf dem absteigenden Ast der Kapillarkonstante. Jenes kommt durch Verbrauch der Chromsäure, dieses durch die Amalgamation des Platin-, bezw. Eisenkontaktes, oder den Natriumverbrauch zur Ruhe.

Wir haben nun allerlei Versuche bei der Temperatur des Aetherkohlensäure-Breis gemacht, um diese Anschauungen weiter zu prüfen. Wir wollen darauf in dieser kurzen Darstellung nicht im einzelnen eingehen. Bei dieser tiefen Temperatur kann man natürlich leicht feste Quecksilberbrocken mit festen Amalgamen im Elektrolyten in Kurzschluss bringen, und da sieht man dann, wie zu erwarten, dass der Effekt davon abhängt, wie leicht man es durch die Anordnung dem kurzgeschlossenen Element macht, der Amalgamoberfläche relativ wesentliche Natriummengen zu entziehen. Wenn man auf ein grösseres Stück fest gefrorenen, etwa 18prozentigen Amalgams (in welches die isolierte Stromzuführung eingefroren ist), einen kleinen Brocken festes Quecksilber andrückt, so macht das fast gar nichts (Amalgampotential gegen die Mecuro-Elektrode 1,80 Volt, mit aufgedrücktem Quecksilber 1,785 Volt). Fast genau so verhält es sich, wenn man an andere Metalle (*Pt*, *Fe*) andrückt. Aber die Sache wird anders, wenn man die Grössenverhältnisse ändert. Wenn man ein grösseres Stück Platin oder Eisen bei Herstellung des Kurzschlusses im Elektrolyten benutzt, dann wird der Potentialwert dieses natrium-

1) Allgem. Chem. 2², 922 (1893).

reichen Amalgams schon leicht um 0,2 Volt gegen die Mercuro-Elektrode kleiner als zuvor, namentlich, wenn man zuwartet, so dass die kurz geschlossene Zelle ihre langsame Arbeit thun kann. Je kleiner die Anode, je grösser die Kathode in dem kurzgeschlossenen Element und je kleiner die Stromwege, um so besser arbeitet es. Entfernt man dann den Kurzschluss, so kriecht das Amalgampotential bei einem erheblichen Natriumgehalt des Amalgams wieder dem unedlen Anfangswert zu. Mit grossen gefrorenen Quecksilberbrocken und kleinen Legierungsmassen ärmerer Legierungen kann man Potentialvariationen bis zum Quecksilberpotential hinab auf diese Art machen. Nun ist es aber, wie Ostwald (l. c.) betont, weder notwendig, noch zutreffend, dass der Verlust des unedlen Legierungsbestandteiles aus der äussersten Schicht stets eine kohärente Decke edleren Metalles entstehen lässt. Diese Decke kann auch eine lockere sein und den Elektrolyten nicht ausser Kontakt mit tieferen, unzersetzten Schichten setzen. Für unseren Fall wird die voraussichtliche Folge einer solchen Veränderung keine andere als die sein, welche wir beobachteten, als wir alkoholische Natronlauge und stark wasserhaltigen Methylalkohol mit Chlorlithium benutzten. Es wird nämlich, wenn die kohärente Quecksilberdecke sich nicht bildet, der Sturz der Potentiale von unedlen Werten herab in der Kälte des Aetherkohlensäure-Breies erst bei natriumärmeren Amalgamen auftreten, und er wird nur bei den ganz verdünnten Amalgamen prompt bis zum Quecksilberpotential hinabführen, weil erst hier die relativ grosse Quecksilbermasse die verhältnismässig kleine Menge des Amalgams an der Kontaktfläche verschwinden lässt. Bei Amalgamen mit etwa 1,5% Na aber sind danach unbestimmte Zwischenwerte des Potentials vorauszusehen, die wir thatsächlich fanden.

Man sieht daraus, dass es Schwierigkeiten hat, bei diesen Temperaturen das Zusammenfallen bestimmter Potentialsprünge mit bestimmten chemischen Legierungsindividuen ganz sicherzustellen, und deshalb haben wir bei der Diskussion des Materiales über Zinn- und Bleinatriate, über die wir anderweitig viel weniger wissen als über die Natriumamalgame, Schlüsse auf bestimmte Legierungsindividuen unterlassen.

Wichtig ist, dass die Natriumamalgame, wenn sie mehr Natrium enthalten, als das Amalgam Hg_5Na, in allen Fällen durchaus unedle Potentialwerte aufweisen. Wir führen dies darauf zurück, dass sich beim plötzlichen Erstarren hier kein Quecksilber mehr abscheidet. Das Potential wird dann in der Kälte regiert durch das Bestreben der Amalgame, $Na^{\cdot}$-Ionen zu bilden, genau wie es bei gewöhnlicher Temperatur bei den flüssigen und halbflüssigen Amalgamen der Fall ist. Die Umwandlung der Oberfläche des Amalgams in eine Quecksilberfläche fällt weg. Dass die Messung dann in der Kälte Werte giebt, die etwa 0,7 Volt unter dem Natriumpotential liegen, bringt den Umstand in Erinnerung, dass die Legierungswärmen des Natriums und Quecksilbers pro Atom Natrium, wenn man sie auf festes Quecksilber bezieht und mit Berthelot Hg_6Na und Hg_4Na als entstehende Individuen annimmt, rund 0,8 F Voltcoulomb im elektrischen Maass entsprechen. Berthelot findet nämlich:

$$Hg_6\,(\text{fest}) + Na = Hg_6Na\,(\text{fest}) + 18{,}2\ \text{Cal.}$$
$$Hg_4\,(\text{fest}) + Na = Hg_4Na\,(\text{fest}) + 18{,}8\ \text{„}$$

Ob und welche natriumreicheren Amalgamindividuen jenseits Hg_5Na noch auftreten, ist nach unseren Messungen nicht zu entscheiden.

Wir wollen diesen Abschnitt nicht schliessen, ohne zu bemerken, dass die Annahme, das Natrium sei im Quecksilber einatomig gelöst, unseres Erachtens, nicht aufrecht zu halten ist. Als beweisend für dieselbe werden die Meyerschen [1]) Messungen für Amalgam-Konzentrationsketten angesehen. Aber deren Ergebnis erlaubt keine Entscheidung darüber, ob das Natrium in Atomform oder in Gestalt der Verbindung Hg_5Na oder überhaupt Hg_nNa im Quecksilber sich befindet. Sie lehren nur, dass es weder als Na_2, noch in einer Verbindung Hg_nNa_2 darin auftreten kann. Ramsays [2]) Autorität kann zu Gunsten der Einatomigkeit des Natriums im Quecksilber keine Instanz abgeben, denn seine Dampfdruck-Erniedrigungen sind gerade bei diesem Metall anomal, und er erörtert selbst die Möglichkeit, dass Legierungen auftreten. So-

1) Zeitschr. f. physikal. Chem. **7**, 477. Man vergleiche die kurzen Angaben von Tammann, Zeitschr. f. physikal. Chem. **3**, 443.

2) Journ. Chem. Soc. **55**, 521 (1889).

dann arbeitete Ramsay bei 270°C., also bei einer Temperatur, wo Umwandlungen der Amalgame andere Zustände als bei Zimmertemperatur schaffen. Es muss, unseres Erachtens, als die best begründete Auffassung angesehen werden, dass die verdünnten Natriumamalgame bei gewöhnlicher Temperatur Lösungen von Hg_6Na und Hg_5Na in Quecksilber sind.

Karlsruhe, den 12. April 1902.

(Eingegangen: 14. April.)

ÜBER DIE BILDUNG SCHWER LÖSLICHER NIEDERSCHLÄGE BEI DER ELEKTROLYSE MIT LÖSLICHEN ANODEN.

Von *M. Le Blanc* und *E. Bindschedler*.

(Mitteilung aus dem Physikalisch-chemischen (Elektrochemischen) Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.)

Im Jahre 1894 hat C. Luckow sich ein „Verfahren zur direkten elektrolytischen Herstellung von unlöslichen Salzen und Oxyden aus Metallen" patentieren[1]) lassen, das in mancher Hinsicht auch theoretisches Interesse beansprucht. Die Erfindung besteht, wie es in der Patentbeschreibung heisst, im wesentlichen darin, „dass die Theorieen elektrolytischer und hydrolytischer Dissociation, welche zuerst von Svante Arrhenius und J. van't Hoff aufgestellt worden sind, zur Darstellung der fraglichen Oxyde praktisch verwendet werden". Und weiterhin wird gesagt: „Nach vorliegender Erfindung werden nun Elektrolyte benutzt, welche als elektrolytisch oder hydrolytisch, oder hydrolytisch und elektrolytisch dissociiert zu betrachten sind. Die Maxima der Dissociationen sind zwar bei den verschiedenen Salzen verschieden, schwanken jedoch für vorliegende Erfindung von etwa 0,3 % bis etwa 3 % gelöster Salze (Salz stets wasserfrei gerechnet); meistens genügt schon die Anwendung von 1,5 % gelöster Salze.

Hierdurch werden bei bedeutend geringerem Stromverbrauch wesentlich günstigere Resultate erzielt, als dies mit den bis jetzt zu gleichen oder ähnlichen Zwecken vorgeschlagenen elektrolytischen Verfahren möglich war. Vorliegende Erfindung hat ferner ergeben, dass die gewünschten Reaktionen wesentlich glatter verliefen, wenn man Gemische von Salzen anwendet, und zwar sind meist Mischungen von etwa 80 bis 99,5 Gewichtsteilen eines spezifischen Salzes mit etwa 20 bis 0,5 Gewichtsteilen eines anderen spezifischen Salzes zweckmässig."

Ein Beispiel wird diese etwas mystisch klingenden Ausführungen erläutern. Will man neutrales Bleichromat darstellen, so soll man sich als Elektrolyten einer 1 1/2 prozentigen wässerigen Lösung einer Mischung, bestehend aus 80 Teilen Natriumchlorat und 20 Teilen Natriumchromat, bedienen. An Stelle von Natriumchlorat kann auch ein anderes Salz genommen werden, dessen Anion mit dem Anodenmetall leicht lösliche Verbindungen bildet, und das durch die Elektrolyse nicht zerstört wird. Zulässig sind auch solche Salze, welche die Elektrolyse störend beeinflussen, jedoch durch Zusätze verwendbar gemacht werden können. Die Anode besteht aus Weichblei, die Kathode aus Hartblei. Der Elektrolyt ist neutral, die Stromspannung bei 1,5 cm Elektrodenentfernung etwa 1,8 Volt, die Stromdichte ca. 0,005 Amp/qcm, ohne dass eine andere Stromdichte ausgeschlossen ist. Während der Elektrolyse wird der Elektrolyt neutral gehalten und vorsichtig Wasser und Chromsäure zugeführt.

In analoger Weise können andere schwer lösliche Salze, wie Bleiweiss, Bleisuperoxyd, basisches Kupferkarbonat u. s. w. dargestellt werden.

Der allgemeine Patentanspruch und der speziell für die Darstellung von neutralem Bleichromat geltende lauten:

1. Verfahren zur Darstellung von Salzen und Oxyden, welche in Wasser oder verdünnten neutralen oder schwach sauren oder schwach alkalischen Salzlösungen unlöslich oder schwer löslich sind, mittels Elektrolyse aus den verwendeten Metallanoden, gekennzeichnet durch die Verwendung von Elektrolyten, welche in den Zustand elektrolytischer oder hydrolytischer, oder hydrolytischer und elektrolytischer Dissociation gebracht sind und nahe der Neutralitäts-

1) D. R.-P. Nr. 91707 vom 4. 12. 1894.

grenze und durch Zuführung der bei der Elektrolyse ausscheidenden Agentien in der Zusammensetzung möglichst konstant gehalten werden, zu dem Zwecke, den Stromverbrauch sowie den Verlauf der Reaktionen günstig zu beeinflussen.

2. Das durch Anspruch 1 gekennzeichnete Verfahren, angewendet zur Herstellung von neutralem Bleichromat in der Weise, dass man die Lösung einer Mischung von Natriumchlorat und Natriumchromat zwischen Bleielektroden unter Zuführung von Wasser und Chromsäure bei neutraler Reaktion bei einer Stromdichte von 0,5 Ampère pro Quadratdecimeter der Elektrolyse unterwirft. —

Führt man die Elektrolyse nach der gegebenen Vorschrift aus, so findet man thatsächlich, dass die Bildung von Bleichromat in ausgezeichneter Weise vor sich geht. Von der Anode rollt das gebildete Bleichromat lawinenartig ab, die Anode selbst bleibt ganz blank und überzieht sich nicht mit einer Bleichromat- oder Superoxydschicht. Dementsprechend steigt auch die Spannung während des Verlaufs der Elektrolyse nicht an.

Unsere Versuchsanordnung war folgende: Als Elektrolysiergefäss diente ein Akkumulatorenglasgefäss von etwa 2,5 Liter Inhalt, in das drei Bleiplatten gehängt waren. Ihre von der Flüssigkeit bespülte einseitige Oberfläche betrug je 170 qcm. Die beiden äusseren Platten bildeten die Kathoden, die mittlere die Anode. Wir hatten also insgesamt 340 qcm wirksame Anoden- und Kathodenoberfläche zur Verfügung, auf die wir einen Strom von 2 Amp. wirken liessen, was einer Stromdichte von 0,0059 Ampère pro Quadratcentimeter entspricht.

Da konstante Zusammensetzung des Elektrolyten erforderlich ist, so muss die Chromsäure in dem Maasse zugeführt werden, in welchem sie der Lösung durch Bleichromatbildung und Wasserstoffentwicklung an der Kathode entzogen wird. Es geschieht dies am besten, indem man eine Chromsäurelösung regelmässig zutropfen lässt, wozu sich die Anwendung von Kapillarröhren von passender Länge mit aufgesetztem Trichter empfiehlt. Handelt es sich um die Zuführung einer sehr geringen Flüssigkeitsmenge, wie in vorliegendem Falle, wo in einer Stunde etwa 20 ccm einer 20 prozentigen Chromsäurelösung austropften, so giebt man dem Kapillarrohr zweckmässig die Form eines Hebers mit geringer Niveaudifferenz der Ein- und Ausflussöffnung. Nach einigem Probieren findet man leicht die richtigen Verhältnisse und kann dann sicher sein, dass das Zutropfen dauernd regelmässig erfolgt, während bei Verwendung von Gummischlauch und Klemme sehr leicht Aenderungen eintreten. Natürlich muss die Flüssigkeit frei von festen Teilchen sein.

Um den Abstand der Elektroden konstant zu halten und um Kurzschluss zu vermeiden, wurde zwischen die Elektroden je eine 1,5 cm starke Glasröhre gestellt. Bei Anwendung eines $1\frac{1}{2}$ prozentigen Elektrolyten, bestehend aus 80% $NaClO_3$ und 20% K_2CrO_4 wurden 30 g $NaClO_3$ und 7,5 g K_2CrO_4 in 2,5 Liter gelöst — nach der Vorschrift hätte Na_2CrO_4 genommen werden sollen, was aber ohne Belang ist. Nach einer Stunde sollten dann bei obiger Stromstärke von 2 Ampère theoretisch 12,01 g $PbCrO_4$ gebildet sein unter gleichzeitiger Ergänzung der verbrauchten Chromsäure (= 3,75 g CrO_3). War die Ausbeute schlecht, so fand eine Anreicherung an Chromsäure statt, da diese stets unter der Annahme theoretischer Ausbeute zugeführt wurde.

Sofort nach Stromschluss bedeckte sich die Anode mit einer dünnen feinen Schicht von $PbCrO_4$, die aber nicht an der Elektrode haftete, sondern sich sofort abrollte und in feinen Schlieren zu Boden sank, während an der Kathode Wasserstoffentwicklung stattfand. Eine störende Reduktion des Chromates an der Kathode fand nicht statt. In dieser Weise ging der Prozess weiter bei konstanter Badspannung von 2,1 bis 2,2 Volt. Durch mässig starkes Einblasen von Luft wurde für Rührung und für gute Verteilung der zutropfenden Chromsäure gesorgt. Zur Verbesserung der Flüssigkeitscirkulation waren die Elektroden an einzelnen Stellen mit kleinen Löchern versehen. Das erzeugte feinpulvrige Bleichromat war anfangs sehr schön schwefelgelb, zeigte aber nach einiger Zeit bei längerer Berührung mit dem Elektrolyten die bekannte unangenehme Eigenschaft des „Umschlagens“, d. h. es nahm eine schmutzig-orangegelbe Nuance an.

Nach Beendigung des Versuches, der gewöhnlich etwa vier Stunden dauerte, was einer hindurchgegangenen Strommenge von 8 Ampère-

Stunden entsprach, wurden die Elektroden herausgenommen, und es zeigte sich, dass die auf der Elektrode befindliche Chromatschicht beim einmaligen Durchziehen durch die Flüssigkeit sich vollständig ablöste und die Elektrode selbst nach dem Abspritzen mit Wasser in blanker glänzender Form zurückblieb. Das Chromgelb wurde nach zwei- bis dreimaligem Dekantieren möglichst rasch ausgewaschen, abgesaugt, bei 100 bis 150° getrocknet und gewogen. Die Stromausbeute kam der theoretischen sehr nahe. Aus sieben Versuchen, die jeweils vier Stunden dauerten, ergab sie sich zu 98,5 bis 99%. Bei diesen Versuchen wurde, was bemerkt sei, stets mit derselben Lauge gearbeitet.

Die Bedingungen bei Verwendung eines 1,5 prozentigen Elektrolyten sind, wie man sieht, sehr günstig. Wir gingen nun daran, die Verhältnisse beider Salze zu ändern bei gleichbleibender Gesamtkonzentration; zunächst wurde jedoch untersucht, wie sich eine 1,5 prozentige Lösung von reinem K_2CrO_4 verhält. Nach den dürftigen Angaben der Patentschrift sollte man auch hier Bleichromatlösung erwarten; immerhin ist dort gesagt, dass die gewünschten Reaktionen bei Anwendung von Salzgemischen wesentlich glatter verlaufen.

Bei der Elektrolyse einer 1½ prozentigen K_2CrO_4-Lösung unter den früheren gleichen Bedingungen fand nun auffallenderweise nicht eine Spur von Bleichromatbildung statt. Auf der Anode bildete sich ein gleichmässiger Ueberzug von Bleisuperoxyd aus, und es trat Sauerstoffentwicklung ein; die Spannung betrug 4 Volt. —

Mit Salzgemischen wurden bei fortan zweistündiger Versuchsdauer folgende Resultate erzielt:

1. 1,5 prozentige Lösung, bestehend aus 70% $NaClO_3$ und 30% K_2CrO_4.

Die Spannung betrug anfangs, wie bei der 80/20er Mischung, 2,1 Volt. Die Anode überzog sich mit $PbCrO_4$, das sich wohl ablöste, aber schlechter als bei den ersten Versuchen; allmählich bildete sich eine schwach haftende, schlecht leitende Schicht von Chromat, und die Spannung stieg an und erreichte nach etwa 10 Minuten 6,6 Volt. Fuhr man nun mit der zwischen den Elektroden befindlichen Glasröhre an der Elektrodenoberfläche einmal hin und her, so sank die Spannung momentan bis auf etwa 2,3 Volt, um allmählich wieder anzusteigen. Durch abermalige Bewegung der Glasröhre konnte sie wieder zum Sinken gebracht werden.

Nach Beendigung des Versuches zeigte es sich, dass an der Anode eine Chromatschicht vorhanden war, die sich nicht mehr so leicht wie bei den ersten Versuchen entfernen liess. Immerhin betrug die Ausbeute noch 96%. Hier wie bei den späteren Versuchen erwies sich die Spannung als feineres Reagens für die Erzeugung der an der Anode sich abspielenden Vorgänge, ebenso das Aussehen der Anode. Bei niedriger Spannung und blankem Aussehen der Elektrode liess die Ausbeute nie etwas zu wünschen übrig.

Hatte sich an der Anode eine mehr oder minder festhaftende Schicht von Bleichromat gebildet, so wurde diese nach Beendigung des Versuches nach Möglichkeit abgeschabt. Dabei war nicht zu vermeiden, dass sich einzelne Bleipartikelchen von der Elektrode mit ablösten; doch konnte diese durch Schlämmen leicht vom Bleichromat getrennt werden, so dass dieser Umstand kein Hindernis für die Analyse bot.

2. 1,5 prozentige Lösung, bestehend aus 65% $NaClO_3$ und 35% K_2CrO_4.

Die Spannung stieg von 2,1 Volt innerhalb 7 Minuten auf 4,8 Volt und sank nach Abstreifen des Niederschlages auf 2,5 Volt, um bald wieder anzusteigen. Die Elektrode bedeckte sich mit einer festhaftenden Schicht von $PbCrO_4$, vermischt mit PbO_2. Stromausbeute 46%.

3. 1,5 prozentige Lösung, bestehend aus 60% $NaClO_3$ und 40% K_2CrO_4.

Die Spannung stieg rasch auf 4,9 Volt, konnte durch Abstreifen des Niederschlages noch auf etwa 2,6 Volt erniedrigt werden, ging aber momentan wieder in die Höhe. Der Niederschlag löste sich sehr schwer ab, PbO_2-Bildung machte sich neben starker Sauerstoffentwicklung bemerkbar. Stromausbeute etwa 20%.

4. 1,5 prozentige Lösung, bestehend aus 50% $NaClO_3$ und 50% K_2CrO_4.

Die Spannung betrug schon anfangs 3 Volt, um sofort auf 4,7 Volt zu steigen. Starke Sauerstoffentwicklung an der mit festhaftender Chromat- und Superoxydschicht bedeckten Anode. Die Ausbeute war nahezu Null.

Die Versuche zeigen deutlich, wie schnell bei gleichbleibender Gesamtkonzentration des Elektrolyten die Ausbeute an Chromat heruntergeht, wenn man die Chloratmenge zu Gunsten der Chromatmenge vermindert. Bei dem Verhältnis 80 : 20 und auch noch 70 : 30 ist die Ausbeute nahezu theoretisch, während sie schon bei 50 : 50 nahezu Null wird.

Grosser Wert wird in der Patentschrift darauf gelegt (siehe vorher), dass die Lösungen 0,3 bis 3prozentig sind, weil in diesen Konzentrationen die „Maxima der Dissociationen" liegen. Thatsächlich ist davon bekanntlich keine Rede; die elektrolytische Dissociation erreicht bei unendlicher Verdünnung ihr Maximum; dagegen zeigt die Leitfähigkeit häufig bei endlichen, und zwar ziemlich hohen Konzentrationen ein Maximum, was aber für den vorliegenden Fall, abgesehen von der durch Widerstandsverminderung erzielten Spannungsersparnis, kaum von Bedeutung sein kann.

Zur Klarstellung der Verhältnisse wurde deshalb eine andere Reihe von Beobachtungen gemacht, unter Aenderung der Gesamtkonzentration des Elektrolyten.

1. 3prozentige Lösung, enthaltend 80% $NaClO_3$ und 20% K_2CrO_4.

Der Niederschlag löste sich nicht ganz so gut ab wie bei der 1,5prozentigen Lösung. Die Spannung stieg innerhalb einer Stunde von 2 bis 5 Volt an, um nach Abstreichen des an der Anode locker haftenden Niederschlages sofort auf 2,0 Volt herunter zu gehen; in der zweiten Stunde war ein erneutes Ansteigen kaum zu bemerken. Stromausbeute 100%.

2. 6prozentige Lösung, enthaltend 80% $NaClO_3$ und 20% K_2CrO_4.

Die ursprüngliche Spannung von 1,6 Volt stieg rasch auf 4 Volt. Durch Abstreichen des Niederschlages, der etwas fester als vorhin haftete, konnte man sie wieder auf 1,6 Volt herunterbringen. Stromausbeute 96%.

3. Nahezu 18prozentige Lösung, enthaltend 80% $NaClO_3$ und 20% K_2CrO_4.

Die Lösung war in Bezug auf $KClO_3$, von dem sich etwas ausgeschieden hatte, gesättigt. Die Spannung stieg rasch auf 4,9 Volt, und konnte wieder vorübergehend auf 2,5 Volt erniedrigt werden. Die Anode überzog sich mit schwer ablösbarem Chromat, zu dem sich Superoxyd gesellte. Auch Sauerstoffentwicklung machte sich bemerkbar. Stromausbeute 46%.

4. 6prozentige Lösung, enthaltend 90% $NaClO_3$ und 10% K_2CrO_4.

Der Niederschlag entstand so schön wie bei den ersten Versuchen mit der 1,5prozentigen Lösung, während die Spannung konstant auf 1,7 Volt blieb. Stromausbeute 98%.

5. 12prozentige Lösung, enthaltend 90% $NaClO_3$ und 10% K_2CrO_4.

Das Chromat löste sich nicht mehr völlig glatt ab, doch blieb die Spannung konstant auf 1,7 Volt, und konnte sogar durch Abstreichen auf 1,5 Volt erniedrigt werden. Stromausbeute 100%.

Gute Stromausbeuten und feinpulvriges Produkt — im allgemeinen kann man sagen, dass, je besser sich der Niederschlag ablöst, desto feiner das Chromat sich anfühlt — sind demnach keineswegs an niedrige Konzentration des Elektrolyten gebunden. Nur muss man die Mischung der Salze zu Gunsten des Chlorats mit steigender Gesamtkonzentration verschieben, so dass die absolute Konzentration des Chromates nur wenig ansteigt. —

Bisher ist als indifferentes Salz nur das Chlorat benutzt worden und auch in der deutschen Patentschrift ist diesem eine bevorzugte Stellung eingeräumt; in der englischen vom Jahre 1895 [1]) sind freilich auch das Nitrat, Acetat und Perchlorat namentlich aufgeführt.

Es erschien nun von Interesse, ausser dem Chlorat noch andere Salze auf ihr Verhalten hin zu prüfen; gewählt wurden Natriumnitrat, -acetat, und -butyrat. Und zwar wurden die Versuche jetzt, um vergleichbare Zahlen zu erhalten, derart angestellt, dass die verschiedenen Salze in Mengen angewandt wurden, die den Chloratmengen äquivalent waren.

Zunächst unterrichteten wir uns jedoch darüber, wie die Salze allein, ohne Chromatzusatz wirkten. Bei diesen Versuchen wurde keine Säure hinzugefügt, so dass der Elektrolyt alkalisch wurde.

1) Engl. Pat. Nr. 14801, 1895.

1. 1,5 prozentige $NaClO_3$-Lösung.

Sofort bei Stromschluss zeigten sich ähnliche Erscheinungen wie bei Chromatzusatz, nur fiel hier basisches Bleichlorat lawinenartig von der Anode ab und sammelte sich am Boden als äusserst fein verteilter Niederschlag. Es wurde jedoch nicht sämtliches in Lösung gegangenes Blei als basisches Chlorat gefällt, denn man bemerkte bald an der Kathode Ausscheidung von schwammigem Blei. Würde man durch Zusatz der entsprechenden Menge Chlorsäure dafür gesorgt haben, dass der Elektrolyt neutral blieb und die an der Kathode erzeugten OH-Ionen somit nicht in die Nähe der Anode gelangen konnten, so würde ohne Zweifel kein Niederschlag entstanden sein. Die Wägung der Anode vor Beginn und nach Beendigung des Versuches ergab, dass sich eine der hindurchgegangenen Strommenge äquivalente Bleimenge aufgelöst hatte.

2 und 3. Die Elektrolyse einer 1,5 prozentigen $NaNO_3$- und $NaC_2H_3O_3$-Lösung unter gleichen Bedingungen zeigte analoge Erscheinungen, während die Elektrolyse in einer 1,5 prozentigen $NaCl$-Lösung nicht mehr glatt von statten ging. Ein weisser Niederschlag haftete fest an der Anode, Superoxydbildung trat ein und die Spannung stieg stark an.

Es folgen nun die Versuche mit den Salzgemischen.

a) Versuche mit Nitrat.

1. 1,5 prozentige Lösung, bestehend aus 20 % K_2CrO_4 und einer Menge $NaNO_3$, die 80 % $NaClO_3$ äquivalent war (also statt 30 g $NaClO_3$, 24 g $NaNO_3$ auf 2,5 Liter).

Die Elektrolyse verlief glatt, Spannung konstant 2,2 Volt. Ausbeute 99 %.

2. 1,5 prozentige Lösung, bestehend aus 30 % K_2CrO_4 und einer Menge $NaNO_3$, die 70 % $NaClO_3$ äquivalent war.

Spannung stieg von 2,0 bis 4,7 Volt und fiel beim Abstreichen auf 2,3 Volt. Stromausbeute 96 %.

3. 1,5 prozentige Lösung, bestehend aus 35 % K_2CrO_4 und einer Menge $NaNO_3$, die 65 % $NaClO_3$ äquivalent war.

Spannung stieg bis 4,9 Volt. Stromausbeute 94 %.

4. 1,5 prozentige Lösung, bestehend aus 40 % K_2CrO_4 und einer Menge $NaNO_3$, die 60 % $NaClO_3$ äquivalent war.

Spannung stieg schnell bis auf 5,4 Volt. Stromausbeute 55 %.

b) Versuche mit Acetat.

1. 1,5 prozentige Lösung, bestehend aus 20 % K_2CrO_4 und einer Menge $NaC_2H_3O_2$, die 80 % $NaClO_3$ äquivalent war.

Bei einer konstanten Spannung von 2,1 bis 2,2 Volt betrug die Stromausbeute 96 %.

2. 1,5 prozentige Lösung, bestehend aus 30 % K_2CrO_4 und einer Menge $NaC_2H_3O_2$, die 70 % $NaClO_3$ äquivalent war.

Spannung 2,5 bis 2,7 Volt. Stromausbeute 100 %.

3. 1,5 prozentige Lösung, bestehend aus 35 % K_2CrO_4 und einer Menge $NaC_2H_3O_2$, die 65 % $NaClO_3$ äquivalent war.

Die Spannung stieg bis 4,7 Volt. Stromausbeute 79 %.

c) Versuche mit Butyrat.

1. 1,5 prozentige Lösung, bestehend aus 20 % K_2CrO_4 und einer Menge $NaC_4H_7O_2$, die 80 % $NaClO_3$ äquivalent war.

Die Ablösung des Niederschlages erfolgte bedeutend träger als bei den andern Salzen. Auch schlug das gebildete Chromgelb hier sehr schnell in der Lösung um. Spannung 2,5 Volt. Ausbeute 96 %.

2. 1,5 prozentige Lösung, bestehend aus 30 % K_2CrO_4 und einer Menge $NaC_4H_7O_2$, die 70 % $NaClO_3$ äquivalent war.

Spannung stieg bis 4,7 Volt. Die Anode überzog sich rasch mit festhaftendem Chromat, das mit PbO_2 durchsetzt war, und Sauerstoffentwicklung machte sich bemerkbar. Stromausbeute 58 %.

Zu den beiden letzten Bestimmungen ist zu bemerken, dass sich bei der Analyse des als wasserfrei benutzten Natriumbutyrates herausstellte, dass dieses Salz 10 % Wasser enthielt. Die beiden Mischungen enthielten also nur $^9/_{10}$ von der dort angegebenen Butyratmenge, was aber nicht wesentlich ins Gewicht fällt.

Vergleichen wir die Versuche, die mit den vier Salzen Chlorat, Nitrat, Acetat und Butyrat angestellt worden sind, untereinander, so finden

wir erhebliche Unterschiede nicht vor. Die Nitratgemische scheinen die besten Bedingungen zu liefern, die Butyratgemische die schlechtesten, während die Acetat- und Chloratgemische in der Mitte stehen; erstere sind den letzteren vielleicht vorzuziehen. Doch möchten wir auf diese feineren Unterschiede hier kein besonderes Gewicht legen, da nur je ein Versuch gemacht worden ist.

Von reinen Chromatlösungen hatten wir bisher nur eine 1,5 prozentige Lösung bei einer Stromdichte von 0,0059 Ampère pro Quadratcentimeter mit negativem Erfolge erprobt; wir gingen nun dazu über, nachzusehen, ob vielleicht bei andern Konzentrationen und Stromdichten Bleichromat sich gewinnen liesse.

Versuche mit reiner Chromatlösung.

1. 0,06 prozentige K_2CrO_4-Lösung; 0,0059 Stromdichte. Die Bleichromatbildung erfolgte anfangs ganz glatt, wenn auch die Spannung bis zu 15 Volt anstieg, um dann langsam zu sinken, da die Chromatbildung mit der zugeführten Chromsäure doch nicht Schritt hielt und deswegen eine Konzentrierung der Lösung eintrat. Nach etwa 15 Minuten schien die Bildung von Chromat ganz still zu stehen, und man bemerkte an der mit Chromat und Superoxyd bedeckten Anode starke Sauerstoffentwicklung. Stromausbeute 10 %.

2. 0,02 prozentige K_2CrO_4-Lösung; 0,0059 Stromdichte. Zuerst glatte Chromatbildung und sehr gutes Ablösen etwa 20 Minuten lang, dann traten die gleichen Erscheinungen wie vorhin auf. Stromausbeute 16 %; die Spannung stieg bis auf 21 Volt.

3. Qualitative Versuche in kleinerem Maassstabe zeigten, dass auch schon bei Lösungen, die 0,2- und sogar 0,75 prozentig waren, anfangs, wenn auch nur für kurze Zeit, Chromatbildung eintrat. Stromdichte 0,0059.

Durch Verdünnung werden also entschieden günstigere Verhältnisse erzielt. Der gleiche Erfolg kann durch Verminderung der Stromdichte erreicht werden.

4. 0,12 prozentige K_2CrO_4-Lösung. Stromdichte 0,00059. Die Spannung stieg innerhalb 20 Minuten auf 3 Volt und blieb dann konstant. Die Anode überzog sich bald mit einem Gemisch von Chromat und Superoxyd. Sauerstoffentwicklung. Fast gar keine Ausbeute.

5. 0,06 prozentige K_2CrO_4-Lösung. Stromdichte 0,00059. Bildung und Ablösung des Niederschlages erfolgte ziemlich gut. Die Spannung stieg von 1,4 Volt bis auf 2,0 Volt. Dauer des Versuches diesmal vier Stunden. Zum Schluss war die Anode mit wenig festhaftendem Chromat bedeckt und an einzelnen Stellen mit PbO_2 überzogen. Stromausbeute 63 %.

Bemerkenswert ist, dass es von der Konzentration der angewandten Lösung abhängt, ob die Stromdichte von sichtbarem Einfluss ist. —

Im Anschluss an diese Versuche machten wir dann einige Messungen über den Einfluss der Stromdichte bei den gemischten Lösungen und kamen zu entsprechenden Ergebnissen.

1. Nach S. 257 hatte eine 1,5 prozentige Lösung, bestehend aus 70 % $NaClO_3$ und 30 % K_2CrO_4 bei einer Stromdichte von 0,0059 Ampère pro Quadratcentimeter 96 % Ausbeute an Bleichromat geliefert. Dieselbe Lösung lieferte bei der Elektrolyse mit einer sechsmal so hohen Stromdichte (0,0354 Ampère pro Quadratcentimeter) nur noch 32 % Ausbeute. Anfangs ging die Elektrolyse glatt, bald aber trat Superoxydbildung und Sauerstoffentwicklung ein. Die Spannung schwankte zwischen 8 und 10 Volt und konnte durch Abstreichen des Chromatniederschlages nur für kurze Zeit ein wenig erniedrigt werden. Die Anode zeigte sich stark angegriffen und Bleischichten begannen sich abzublättern.

2. Nach S. 257 hatte eine 1,5 prozentige Lösung, bestehend aus 50 % $NaClO_3$ und 50 % K_2CrO_4 bei einer Stromdichte von 0,0059 fast gar keine Ausbeute geliefert. Durch Verminderung der Stromdichte während der ersten Versuchsstunde auf die Hälfte und während der zweiten auf ein Viertel konnte die Ausbeute immerhin auf 37 % gesteigert werden. —

Wir wollen nun zusehen, ob sich die beobachteten Erscheinungen in einfacher Weise deuten lassen. Fürs erste ist ohne weiteres klar, dass in den Fällen, in denen die Elektrode sich mit einer festhaftenden Schicht überzogen hat, die Bildung des festen Niederschlages sich in unmittelbarer Nähe der Elektrode vollzogen hat, während in den andern Fällen die Bildung in weiterer Entfernung angenommen werden kann. Wie die angeführten Versuche lehren, muss danach die Bildung des festen Niederschlages um so näher

an der Elektrode stattfinden, je konzentrierter die Lösung an Chromat und je grösser die Stromdichte ist.

Dies erscheint verständlich. Es ist bekannt, dass beim Vermischen von verdünnten Lösungen, die eine feste Ausscheidung liefern, der Niederschlag viel später erscheint als beim Zusammengiessen konzentrierter; es entspricht dies ja auch dem Massenwirkungsgesetz. Und die Anzahl der Krystallisationscentren wird nach Bildung des Niederschlages auch in dem Maasse abnehmen, als die Lösung verdünnter wird. Von einer bestimmten Konzentration der Chromationen an wird also bei konstanter Stromdichte die Bildung des Bleichromates nicht mehr in so unmittelbarer Nähe der Anode, dem Bildungsort der Bleiionen, bezw. in solcher Menge erfolgen, dass sicheres Haften und völliges Bedecken stattfinden kann.

Eine Verminderung der Stromdichte anderseits ist gleichbedeutend mit der Verminderung der in der Zeiteinheit in den Elektrolyten tretenden Menge der Bleiionen und muss also in demselben Sinne wirken wie eine Verminderung der Chromationen-Konzentration.

Wie steht es nun aber mit den Vorgängen, die sich in den „gemischten Lösungen" abspielen? Woher kommt es, dass durch den Zusatz von $NaClO_3$, $NaNO_3$ u. s. w. eine glatte Bildung von Bleichromat erzielt wird, während bei gleicher Chromationen-Konzentration und gleicher Stromdichte ohne Gegenwart des andern Salzes die Bildung gar nicht oder nur äusserst unvollkommen erfolgt?

Es erscheint zunächst auffällig, dass durch die Gegenwart völlig indifferenter Ionen, die sich ja an dem Entladungsvorgang gar nicht beteiligen, eine solche Wirkung hervorgebracht wird. Wenn etwa gesagt wird, dass sich zuerst das lösliche Bleisalz bildet und sodann dieses erst mit dem Chromatsalz reagiert, so ist das nur eine nichtssagende Redensart. Hier wie dort entstehen an der Anode Bleiionen und finden Chromationen vor, eine Reaktion der Bleiionen mit den andern Anionen findet überhaupt nicht statt.

Oder doch? Läge völlige Dissociation vor, so könnte kein Zweifel sein, da diese aber nicht vollständig ist, so besteht immerhin die Möglichkeit, dass sich etwas nicht dissociiertes Bleichlorat u. s. w. bildete, wodurch eine Löslichkeitserhöhung des Bleichromates entstände, was wiederum zur Folge haben könnte, dass das Auftreten des Chromatniederschlages unter sonst gleichen Umständen jetzt verlangsamt erfolgte. Denn das Verhältnis zwischen der anfangs herrschenden Konzentration und der Gleichgewichtskonzentration wäre jetzt kleiner geworden.

Eine Löslichkeitsbestimmung mit Bleichromat kann darüber Aufschluss geben.

Zu diesem Zwecke wurde ein Liter einer $1\,^1/_2$ prozentigen Lösung von $NaClO_3$ mit mehreren Gramm frisch gefälltem und gut ausgewaschenem Bleichromat versetzt und unter öfterem Umschütteln drei bis vier Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Doch konnte in der Lösung nicht einmal qualitativ durch Schwefelammonium eine Spur Blei nachgewiesen werden.

Dieser Erklärungsversuch lieferte also ein negatives Resultat. Wir können nicht mehr zugeben, dass die andern Anionen mit den Bleiionen in merkbarer Weise in Reaktion treten.

Wir müssen die sich an der Anode abspielenden Vorgänge etwas genauer betrachten. In der ganzen Flüssigkeit findet Wanderung der positiven Ionen nach der Kathode und der negativen Ionen nach der Anode statt, und durch jeden Querschnitt wandern positive und negative Ionen im Verhältnis ihrer Wanderungsgeschwindigkeiten. In der unmittelbar der Anode anliegenden Schicht wandern aber jedenfalls nur Bleiionen, denn diese entstehen ja in der dem durchgegangenen Strom äquivalenten Menge.

In einer reinen Chromatlösung reagieren nun die an der Elektrode vorhandenen Chromationen mit den Bleiionen, können sich aber durch Wanderung leicht ersetzen, wenn auch allmählich eine gewisse Konzentrationsverminderung des Chromates in der Nähe der Elektrode sich auch hier einstellen wird, da durch Wanderung nur die Hälfte der Chromationen (bei gleicher Wanderungsgeschwindigkeit der beiden Ionen) hinzukommt. Ausserdem tritt Diffusion hinzu.

Wie ist der Vorgang dagegen bei Vorhandensein eines indifferenten Salzes? Hier beteiligen sich jetzt sämtliche Ionen an der Wanderung, die Chromationen kommen nun in viel geringerer Zahl hinzu, sie werden durch die entstehenden Bleiionen fortgefangen, können sich aber nicht mehr wie früher ergänzen, da ja die andern Ionen an der Stromleitung auch teilnehmen. Es

findet also hier viel schneller eine Verarmung an Chromationen an der Elektrode statt. Die andern negativen Ionen wandern immer mehr hinzu, und so muss, wenn die Chromationen in nicht zu grosser Konzentration vorhanden sind, hier die an der Elektrode anliegende Schicht von Chromationen ganz entblösst werden und Bleiionen enthalten; es ist damit die Entstehung des Niederschlages in der unmittelbaren Nähe der Elektrode überhaupt unmöglich gemacht. Dieser Vorgang kann in reinen Chromatlösungen nicht stattfinden, hier erfolgt die Bildung des nicht dissociierten Bleichromates stets in unmittelbarer Nähe der Elektroden, wenn auch der Uebergang in den festen Zustand verzögert erfolgen kann. Es besteht also ein prinzipieller Unterschied zwischen der Reaktion in einer reinen Chromatlösung und in einer „gut zusammengesetzten Mischung". Und dem entsprechen auch die Resultate. Wir haben im ersten Falle es trotz sehr grosser Verdünnung und geringer Stromdichte auf nur 63% Ausbeute bringen können, und auch hier war die Elektrode noch mit Chromat und Superoxyd bedeckt. Ferner ist zu beachten, dass wir konstante Badspannung nur bei gut zusammengesetzten Mischungen beobachtet haben, was ebenfalls für eine bestimmte endliche Bleiionenkonzentration an der Anode spricht.

Um die Vorgänge an der Anode besser verfolgen zu können, wurde bei einigen Versuchen in kleinem Maassstabe der Elektrolyt gelatiniert. Es wurde stets eine dreiprozentige Gelatinelösung heiss bereitet und mit dem betreffenden Salz versetzt; sodann wurden die Elektroden eingetaucht und das Ganze erstarren gelassen.

1. 1,5 prozentige K_2CrO_4-Lösung. 0,0059 Ampère pro Quadratcentimeter Stromdichte. Stromstärke 0,1 Amp. Während der Elektrolyse bedeckte sich die Kathode mit Wasserstoffblasen, die sich vereinigten und dann an der Elektrode in die Höhe krochen. An der Anode bildete sich allmählich eine rote Zone, wahrscheinlich von Bichromat aus. Beim Herausziehen zeigte sich die Anode mit einer Superoxydschicht bedeckt. Chromgelb war nicht entstanden. Die Spannung betrug 2,8 bis 3 Volt.

2. 1,5 prozentige Lösung, enthaltend 95% $NaClO_3$ und 5% K_2CrO_4. Gleiche Stromdichte und Stromstärke wie vorhin. Die Spannung stellte sich auf 1,4 Volt. An der Anode bildete sich sofort eine stehende Schicht von Chromgelb aus, die nicht direkt an der Elektrode festzuliegen schien und allmählich während der Elektrolyse in der Richtung der Kathode bis zu beträchtlicher Dicke weiter wuchs.

3. 0,08 prozentige Lösung von K_2CrO_4. Gleiche Stromdichte und Stromstärke wie vorhin. Die Anode überzog sich mit Bleichromat, das ziemlich fest sass, viel dichter als in 1 erschien, warzenförmig angehäuft war und in die Flüssigkeit hineinwuchs. Die Spannung betrug ca. 2,4 Volt.

Der letzte Versuch zeigt, dass in verdünnten Lösungen die Fällung verzögert erfolgt, und zwar tritt in der gelatinierten Lösung eine viel grössere Verdünnung ein, da kein frischer Elektrolyt durch Konvektion zugeführt wird. —

Ein Umstand schien nun mit der gegebenen Erklärung nicht völlig im Einklang zu sein. Beim ersten Beginn der Elektrolyse kommen doch auch in der Lösung der Salzgemische eine erhebliche Anzahl von Chromationen in unmittelbare Nähe der Elektrode. Wird sich da nicht, wie bei reinem Chromat, sofort ein Ueberzug von Chromat und Superoxyd an der Elektrode bilden, der eine weitere Bildung von Bleiionen verhindert? Bei den Lösungen, die zu wenig „indifferentes" Salz enthalten, trifft dies ja auch zu; so lieferte z. B. eine 1,5 prozentige Lösung, bestehend aus 50% $NaClO_3$ und 50% K_2CrO_4 fast keine Ausbeute mehr (siehe S. 257). Aber etwas von diesem Elektrodenüberzug sollte man eigentlich auch bei den gute Ausbeute liefernden Salzgemischen zu sehen erwarten, jedoch sind dort die Anoden stets glänzend blank. Ueber die Ursache dieser Erscheinung gab folgender Versuch Auskunft.

Wir elektrolysierten eine 1,5 prozentige Lösung von K_2CrO_4 mit 0,0059 Stromdichte zwischen Bleielektroden und erhielten in gewohnter Weise sofort einen dicht haftenden Ueberzug von Bleisuperoxyd, ohne dass eine Spur Chromgelb entstand. Die Spannung betrug 3,5 Volt. Darauf brachten wir die Anode schnell in einen guten Elektrolyten (1,5 prozentige Lösung, enthaltend 80% $NaClO_3$ und 20% K_2CrO_4) und setzten die Elektrolyse mit derselben Stromdichte fort. Die Spannung stellte sich fast momentan auf 2,2 und dann 2,0 Volt

ein, und sofort begann sich auch die Anode mit Bleichromat zu bedecken, das nach kurzer Zeit abzurollen begann; bei völlig blanken Elektroden beginnt das Abrollen sofort nach Stromschluss. Betrachtete man nach einiger Zeit die Anode, so sah man, dass die schwarze Superoxydschicht an einzelnen Stellen verschwunden war und dort die blanke Elektrode zum Vorschein kam.

Es geht hieraus hervor, dass die in einer reinen K_2CrO_4-Lösung gebildete Superoxydschicht die Elektrode nicht gänzlich schützen kann, sondern dauernd der Erneuerung bedarf. Fehlen die Bedingungen für die Erneuerung, so wird die Superoxydschicht wieder zerstört. Es kann sich also sehr wohl auch in einem „guten" Salzgemische im ersten Augenblicke eine dünne Schicht von Superoxyd an einzelnen Stellen bilden, nur wird diese in kurzer Zeit wieder beseitigt. Diese Erscheinung dürfte auch in anderen Fällen, z. B. bei der Bildung von Niederschlagsdiaphragmen, von Bedeutung sein.

Dass mit steigender Gesamtkonzentration des Salzgemisches auch die absolute Menge des K_2CrO_4 etwas ansteigen kann, ohne dass die Ausbeute leidet, dürfte sich unschwer aus seinem Dissociationsrückgang und der in jenen konzentrierten Lösungen verminderten Wanderungsgeschwindigkeit, bezw. Diffusionsgeschwindigkeit der Chromationen erklären.

Wie steht es nun aber mit der Wanderungsgeschwindigkeit der anderen indifferenten Anionen? Wird diese auch in Betracht kommen? Für die gleich nach Stromschluss eintretenden Vorgänge muss man es annehmen; denn je schneller die Wanderungsgeschwindigkeit des indifferenten Anions ist, desto weniger Chromationen werden der Anode zugeführt. Bald wird sich aber ein Gleichgewichtszustand an der Elektrode herstellen, eine Verarmung an Chromationen tritt ein, und es findet eine Anhäufung der indifferenten negativen Ionen und der positiven Bleiionen in der Grenzschicht statt, d. h. es entsteht eine konzentrierte Lösung des Bleisalzes an der Anode. Die Anhäufung wird so lange dauern, bis die Menge der in der Zeiteinheit zugeführten negativen Ionen gleich der Menge Ionen ist, die in der Zeiteinheit infolge des Diffusionsgefälles fortgeführt wird, oder mit andern Worten, es stellt sich ein stationärer Zustand her, der dadurch charakterisiert ist, dass die negativen Ionen in Ruhe sind und sich nur die positiven Ionen bewegen. Da nun Proportionalität zwischen Wanderungsgeschwindigkeit und Diffusionsgeschwindigkeit herrscht, so muss die Konzentration des entstandenen Bleisalzes unabhängig von der Wanderungsgeschwindigkeit des negativen Ions sein, und es müssen daher für diesen Zeitpunkt Zusätze äquivalenter Mengen verschiedener, gleich dissociierter Salze dieselbe Wirkung haben.

Die auf S. 259 angeführten Versuche mit Salzlösungen, in denen neben den Chromationen andere indifferente Ionen von ganz verschiedener Wanderungsgeschwindigkeit vorhanden sind, geben über diese Frage Aufschluss. Wir haben dort NO_3-, ClO_3-, $C_2H_3O_2$-, $C_4H_7O_2$-Ionen in annähernd gleicher Konzentration, deren Wanderungsgeschwindigkeiten bei unendlicher Verdünnung sich verhalten wie 60,8 : 55,3 : 35,4 : 28,3. Wären Ionen mit grosser Wanderungsgeschwindigkeit günstiger als solche mit geringer, so müsste ein Natriumnitratzusatz günstiger wirken als der von Natriumchlorat, letzterer günstiger als der von Natriumacetat und am ungünstigsten der von Natriumbutyrat. Nun scheint zwar, wie früher schon hervorgehoben, die Bildung des Niederschlages am besten in der Nitrat- und am schlechtesten in der Butyratlösung zu erfolgen, aber anderseits verhält sich die Acetatlösung nicht ungünstiger, eher günstiger als die Chloratlösung. Eine deutliche Beziehung zu den Wanderungsgeschwindigkeiten ist jedenfalls nicht ersichtlich.

Ein Wort der Erwähnung verdient noch das Auftreten von Superoxyd an der Elektrode. Man darf dies wohl als sekundäres Produkt ansprechen und seine Entstehung in folgender Weise deuten: Im ersten Augenblick nach Stromschluss überzieht sich in einer etwas konzentrierten Chromatlösung die Bleianode mit einer dünnen Bleichromatschicht, die die Entstehung neuer zweiwertiger Bleiionen verhindert. Es beginnt jetzt Sauerstoffausscheidung, und gleichzeitig werden die vorhandenen Spuren zweiwertiger Bleiionen in vierwertige verwandelt, die mit OH-Ionen Superoxyd geben, d. h. es findet eine Umwandlung von Bleichromat in Bleisuperoxyd statt, ganz analog wie sich im Bleiakkumulator das Bleisulfat in Superoxyd verwandelt.

Wie aus der ganzen Betrachtung hervorgeht, scheint es also wesentlich auf die Zusammensetzung der nahe an der Elektrode befindlichen Schichten des Elektrolyten anzukommen. Man kann nun die Frage aufwerfen: Wie wird eine starke Rührung wirken? Einerseits wird sie mechanisch die Ablösung des Niederschlages begünstigen, anderseits dürfte sie aber auch die Verarmung an Chromat erschweren. Ein vorläufiger Versuch sprach eher für einen ungünstigen Einfluss der Rührung.

Nähere Einzelheiten, auch die Messung der Einzelpotentialsprünge an der Anode, müssen weiteren Versuchen vorbehalten bleiben, und diese sollen auch entscheiden, ob bei der Bildung anderer unlöslicher Niederschläge nach dem Luckowschen Verfahren Verhältnisse obwalten, die denen bei der Chromatbildung entsprechen. Die (S. 259) bei der Elektrolyse von reiner $NaClO_3$-, bezw. $NaNO_3$- und $NaCl$-Lösung zwischen Bleielektroden beobachteten Erscheinungen sind z. B. vollständig den Erwartungen gemäss. Eine genaue Untersuchung dieser Verhältnisse ist ja nicht nur für die Fälle von Interesse, in denen leicht ablösbare Niederschläge gewonnen werden, sondern auch für die, bei denen die Elektroden sich mit festhaftenden Schichten überziehen sollen; vielleicht auch für die Akkumulatorentechnik.

Schliesslich mag noch die Aufmerksamkeit auf die Beschaffenheit des erhaltenen Chromgelbs gelenkt werden. Es ist schon darauf hingewiesen worden, dass mitunter, namentlich bei langsamem Auswaschen und in konzentrierten Lösungen ein Umschlagen des feurigen Gelb in ein schmutziges Orange beobachtet wurde. Es stimmt dies mit früheren Beobachtungen überein, die ausführlich in dem „Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie für 1891" von F. Fischer, S. 473 u. f. besprochen sind. Es heisst dort hierüber: „Eine zufriedenstellende Erklärung für diese Erscheinung ist zur Zeit noch ausständig. Der Grund ist offenbar der, dass die Veränderung keine chemische, sondern eine physikalische ist und durch eine ganze Anzahl verschiedener Einflüsse herbeigeführt wird. Als solche Einflüsse seien genannt: zu hohe Konzentration der Lösungen, zu hohe Temperatur bei der Fällung, freie Mineralsäuren, Ueberschuss an Chromat. Es sei besonders auf die Gefährlichkeit überschüssigen Chromates und freier Schwefelsäure hingewiesen."

Nach den Versuchen von Ostwald[1]) über das gelbe und rote Quecksilberoxyd liegt die Vermutung nahe, dass es sich auch beim Bleichromat nur um eine Aenderung der Korngrösse handelt. Zuerst entsteht das feinpulvrige hellgelbe Chromat, und dies geht allmählich in ein weniger feinkörniges, dunkler gefärbtes über. Für diese Erklärung spricht die Beobachtung, dass das umgeschlagene Produkt beim Reiben zwischen Flaschenhals und eingeschliffenem Glasstöpsel ein entschieden gelberes Aussehen erhält.

Die Wirkung der verschiedenen Zusätze ist nach den Untersuchungen von Retgers nicht mehr so überraschend, hat doch jener Forscher an vielen Beispielen gezeigt, in wie hohem Maasse durch scheinbar ganz indifferente Zusätze Form und Grösse der entstehenden Krystalle beeinflusst werden.

Speziell beim Quecksilberoxyd konnte Ostwald die verschiedene Löslichkeit des gelben und roten Oxydes nachweisen, indem er sich des Kunstgriffes bediente, an Stelle von reinem Wasser eine Bromkaliumlösung zu nehmen, wodurch infolge von Doppelsalzbildung, bezw. Bildung von nicht dissociiertem Quecksilberbromid in beiden Fällen eine entsprechende Löslichkeitsvermehrung eintrat.

Wir untersuchten nun, ob sich nicht auch beim Bleichromat die verschiedene Korngrösse durch eine verschieden grosse Löslichkeit zu erkennen gäbe; doch haben wir bisher kein passendes Lösungsmittel ausfindig gemacht, in dem sich Bleichromat überhaupt in merkbarer Weise löste.

Ob die elektrolytische Darstellungsweise des Chromgelbs nach der Luckowschen Vorschrift wirtschaftlich dem rein chemischen Verfahren vorzuziehen ist, erscheint zweifelhaft und lässt sich jedenfalls nicht ohne weiteres entscheiden. Von wesentlicher Bedeutung wird es sein, welche Farbennüancen das elektrochemische Verfahren zu erzielen gestattet. Es ist uns nicht bekannt, ob bisher überhaupt elektrolytisch hergestelltes Bleichromat in den Handel gekommen ist.

Karlsruhe, Ende März 1902.

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **34**, 495, 1900.

(Eingegangen: 28. März.)

REPERTORIUM.

NEUERUNGEN AN NICHTBLEI-AKKUMULATOREN. I.

Von den neueren Nichtblei-Akkumulatoren ist über die Jungnersche Kupfer- (bezw. Kadmium-) Alkali-Silbersuperoxyd-Zelle (E.K. = 0,7 Volt; diese Zeitschrift **7**, 775), sowie den Zink-alkalisches Zinkat-Nickelsuperoxyd-Akkumulator von Michalowski (E.K. = 1,84 Volt; diese Zeitschrift **7**, 132; vergl. besonders die Mitteilung von St. v. Laszcynski **7**, 821) bereits referiert worden. v. Laszcynski hat auch die Edison-Zelle Eisen-Kalilauge-Nickelsuperoxyd (E.K. = 1,51 Volt nach der thermochemischen Schätzung von E. F. Roeber; Elect. Worlds **38**, 598; exakte Versuchsdaten fehlen leider) einer kurzen Besprechung unterworfen. Eine eingehendere Besprechung der Edisonschen Akkumulatoren — es existieren jetzt bereits deren mehrere Arten —, welche im vergangenen Jahre nicht zum mindesten durch die reklamehafte Art ihrer Ankündigung die Aufmerksamkeit weiter Kreise auf sich gelenkt haben, folgt unten. Von dem ältesten Edison-Akkumulator: Kadmium-Alkali-Kupferoxydul (E.K. = 0,38 Volt), der bereits durch R. Gahl (siehe **7**, 775) genügend charakterisiert ist, und den wohl der Erfinder selbst als überholt ansieht, soll dabei abgesehen werden.

Theoretisches. Theoretisch liegt die Sache gleich bei den Zellen Jungners und Edisons, sowie auch bei der Pollakschen Eisen-Alkali-Eisenoxyd-Zelle vom Jahre 1898, welche letztere wohl als das Prototyp dieser Gattung Zellen anzusehen ist. Bei allen diesen Zellen mit Alkali und unlöslichen Elektroden kann der Vorgang einfach als reversible Uebertragung von Sauerstoff angesehen werden von der positiven Elektrode, wo derselbe als unter sehr hohem Druck stehend, somit also von sehr hohem Oxydationspotential angenommen werden kann, zur negativen Elektrode, wo der Sauerstoffdruck ausserordentlich klein zu denken ist. Hierbei ist vorausgesetzt, dass der Elektrolyt an dem Elektrodenvorgange unbeteiligt bleibt, sich also seine Gesamtkonzentration nicht ändert, was, streng genommen, dann nicht der Fall wäre, wenn sich bei der Entladung Hydrate bilden würden. Jungner nimmt in seiner Zelle Konstanz der Laugenkonzentration bei der Entladung an und hebt diesen Punkt in seiner Patentschrift als wesentlich und als charakteristisches Merkmal gegenüber dem Blei-Akkumulator hervor; da der Elektrolyt nicht mitreagiert, so kann seine Menge sehr klein gewählt werden, woraus sich eine Gewichtsersparnis der Bleizelle gegenüber ergiebt.

Bei Nichtbeteiligung des Elektrolyten müsste aus thermodynamischen Gründen die E.K. dieser Gattung Zellen von der Konzentration und auch von der chemischen Natur der Lösung unabhängig sein. Anders im Falle der Hydratbildung. Edison schreibt in seinen Patentschriften dem Superoxyd die Formel NiO_2 zu und dessen Reduktionsprodukt die Formel Ni_2O_3, ohne Beweise zu geben. Bekannt ist von höheren Oxyden bisher Ni_4O_7 (?) und Ni_2O_3, das durch Reduktion in NiO, resp. wahrscheinlicher $Ni(OH)_2$ übergeht. Das Eisen bildet in alkalischer Lösung anodisch sicher Ferrohydrat. In der Edison-Zelle beteiligt sich also das Wasser des Elektrolyten sicherlich an der Reaktion. Die E.K. der Edison-Zelle wird also mit wachsender Laugenkonzentration abnehmen müssen um den geringen Wert, welcher durch die freie Energie der Ueberführung des Wassers aus der verdünnten Lösung in die konzentrierte dargestellt wird:

$$\pi = x \cdot 0{,}86 \cdot 10^{-4} T \; ln \frac{p_1}{p_2},$$

wo x die Anzahl der Wassermole, welche bei der Entladung von 96540 Coulomb verschwinden, und p_1 und p_2 die Dampfspannungen der verdünnten und der konzentrierten Lauge bedeuten. Umgekehrt würde x, und somit die Natur der Hydrate bestimmbar sein, wenn der sehr kleine π-Wert experimentell genügend genau festzulegen wäre.

Die Vorgänge bei Bethätigung der Edison-Zelle sind des näheren von E. F. Roeber (El. World **37**, 1105) unter der nach obigem nicht ganz genauen Voraussetzung der Nichtbeteiligung des Elektrolyten am Elektrodenvorgange der Hauptsache nach zutreffend beschrieben worden. Der Durchgang von zweimal 96540 Coulomb ist danach mit der Ueberführung von $2n$ Molen KOH von der Anode zur Kathode und von 1 Mol H_2O von der Kathode zur Anode verknüpft, wenn n die Ueberführungszahl des Kations bedeutet. Gleichgültig also, ob Ladung oder Entladung statthat, wird die Anodenlauge in demselben Maasse verdünnter, wie die Kathodenlauge konzentrierter wird; die Gesamtkonzentration bleibt ungeändert. Bei der Bleizelle dagegen wird bekanntlich die Säure bei der Ladung an beiden Elektroden in ungleichem Maasse konzentrierter, bei der Entladung verdünnter.

Da der Widerstand an den Elektroden dieser Zelle, wie an denen der Bleizelle, zu vernachlässigen sein dürfte, so kann, wie bei der Bleizelle, in erster grober Annäherung die Polarisation an jeder Elektrode den Konzentrationsänderungen zugeschrieben werden und

somit gleich der E. K. einer Konzentrationskette gesetzt werden von der allgemeinen Form:

$$\overset{-}{O}\text{-Elektrode} \mid \text{konzentrierte Lauge} \xrightarrow{\quad} \text{verdünnte Lauge} \mid \overset{+}{O}\text{-Elektrode},$$

deren osmotischer Vorgang bei Lieferung von 2×96540 Coulomb in dem Uebergang von $2n$ Molen KOH aus der konzentrierten Lauge in die verdünnte und von 1 Mol H_2O aus der verdünnten Lauge in die konzentrierte besteht. Dieser Vorgang liefert eine E. K. (verdünnte Lösungen und völlige Dissociation vorausgesetzt):

$$\varphi = -2 \cdot 0{,}86 \cdot 10^{-4} T \left(n \ln \frac{c_2}{c_1} + 0{,}009 (c_2 - c_1) \right),$$

wo c_1 und c_2 die Anzahl Mole KOH im Liter der verdünnten, bezw. der konzentrierten Lauge bedeutet. Die genaue Ableitung der entsprechenden Gleichung für die $PbO_2 \mid H_2SO_4$-Konzentrationskette ist diese Zeitschrift **6**, 317 gegeben worden. Die Elektrode in der verdünnten Lauge ist positiv. Die E. K. ist unabhängig von der Natur der O gebenden Elektroden, welche also auch Platin-Sauerstoffbleche sein können.

Die Polarisation wäre danach für die Fe-, sowie die NiO_2-Elektrode dann die gleiche, wenn die an ihnen bei Ladung und Entladung sich einstellenden Laugenkonzentrationen gleich wären; mit anderen Worten: der Potentialanstieg an der NiO_2-Elektrode bei der Ladung ergiebt sich gleich dem Potentialanstieg der Fe-Elektrode bei der Entladung, in welchen beiden Fällen ja die Elektroden Anoden sind, also ihre Laugenkonzentration gleich abnehmen sollte. Gleiches würde mutatis mutandis für die Kathodenpolarisation gelten. Indessen handelt es sich, wie gesagt, natürlich nur um eine grobe Annäherung, da Diffusion und Konzentrationsströme an beiden Elektroden in verschiedener und nicht vorhersehbarer Weise ausgleichend auf die Konzentrationsdifferenzen wirken. Auch können Reaktionsgeschwindigkeit und Nebenvorgänge die Potentiale beeinflussen. Immerhin kann obige Gleichung ein angenähertes Maass zur Schätzung der Polarisation und, da von dieser wesentlich der Energieverlust bestimmt wird, auch des Wirkungsgrades abgeben. n ist für KOH etwa $= 0{,}25$, für $NaOH$ etwa $= 0{,}16$ (siehe Ostwald, Lehrbuch d. allg. Chemie **2**, 606 und 608). Die Gleichung lässt also bei Betrieb des Akkumulators mit Natronlauge statt Kalilauge niedrigere Polarisationswerte und besseren Nutzeffekt erhoffen. Indessen bevorzugt Edison die besser leitende Kalilauge.

Technisches. Die Konstruktion des Edisonschen Eisen-Alkali-Nickelsuperoxyd-Akkumulators, wie sie in dem englischen Patente Nr. 2490, vom 5. Februar 1901 beschrieben ist, ist inzwischen durch neuere Patente Edisons überholt. Interessant ist aus obiger Patentschrift die Angabe, dass weder Eisenoxyde noch Eisenoxydhydrate in getrocknetem Zustande sich kathodisch reduzieren lassen. Auch lässt sich durch H aus Eisensalzen erhaltenes Eisen nur schwer elektrolytisch oxydieren. Dergleichen lässt das voluminöse Oxydhydrat sich nur sehr unvollkommen reduzieren, während das durch mehrstündiges Kochen des gewöhnlichen Hydrates erhaltene Monohydrat sich gut reduziert. Als geeignetstes Material findet Edison feingepulvertes Monosulfid, das sich durch öfteres Reduzieren und Oxydieren in Alkalilauge schliesslich in Schwammeisen überführen lässt. Als positive Elektrode geben Nickel- und Kobaltsuperoxyd nahe die gleiche E. K. Aus ökonomischen Gründen wählt der Erfinder das Nickelsuperoxyd. Aber gewöhnliches Nickelsuperoxyd ist wiederum elektrolytisch nicht reduzierbar, wie wir aus den Mitteilungen von Edisons Mitarbeiter, Kenelly (siehe unten), erfahren. Ebenso wenig lässt sich NiO oder fein verteiltes, aus Nickelverbindungen reduziertes Metall durch den Strom im alkalischen Elektrolyten oxydieren. Nur das Oxydulhydrat ist nach dem Patent brauchbar. Der Elektrolyt ist 25 prozentige Kalilauge.

Eine eingehende Beschreibung der Herstellung der Zelle giebt das englische Patent Nr. 10505, vom 21. Mai 1901. Als Material für die negative Platte wird hier FeO, erhalten aus Fe_2O_3 durch H bei 260°, verwandt. In dem Reduktionsprodukt, das aus Fe, Fe_3O_4 und FeO besteht, ist nur letzteres in der Zelle wirksam. Auch der unter gewissen Vorsichtsmaassregeln hergestellte FeO reiche Hammerschlag ist, wenn auch weniger gut, brauchbar. Das Oxydulgemisch wird mit $^1/_4$ seines Gewichtes flockigen Graphits unter Wasser- oder KOH-Zusatz in der Weise angemacht, dass die Paste mit einer Glas- oder Porzellanwalze auf einer Glasplatte zu einem Blatt ausgewalzt und dieses Blatt zerbrochen und wieder gewalzt wird. Bei diesem Verfahren, das so oft wiederholt wird, bis das Oxydulpulver die Oberfläche der Graphitblättchen gleichmässig überzieht, behält der Graphit seine blättrige Struktur, so dass seine Teilchen grösser bleiben als die kleinen Oeffnungen der unten beschriebenen Elektrodentaschen. In dieser Masse findet nach des Erfinders Auffassung der durch den Graphit geleitete Strom stets eine ganz feine aktive Schicht, die gut ausgenützt wird. Die Masse wird dann unter einem Druck von 300 kg/qcm zu etwa 7×1 cm grossen Blöcken (Fig. 70 [7]) gepresst. Zur Herstellung der positiven Masse eignet sich mit $Mg(OH)_2$ aus $Ni(NO_3)_2$-Lösung gefälltes $Ni(OH)_2$ am besten.

Es wird getrocknet, durch Chlorgas in das Hydroxyd verwandelt, um die geeignete Konsistenz zu erhalten und mit Graphit im Verhältnis von 3 : 2, nach obigem Verfahren zu Blöcken verarbeitet. Die Blöcke werden in genau passende Taschen eingebracht, deren Herstellung aus den Abbildungen erhellt. Fig. 71 und 72 zeigen die Streifen aus hochkohligem 0,075 mm dünnem Federstahl nach ihrer Perforierung durch die Perforierwalze (Fig. 73, resp. 74 (Schnitt senkrecht zu Fig. 73).

Fig. 75, 76, 77, 78 und 79 veranschaulichen die Ausführung der Taschen und die Anordnung der Massebriketts in denselben. Diese Taschen werden in die „Fenster" der 0,625 mm starken — für die positiven Platten vernickelten — Stahlblechgitter (Fig. 80) eingesetzt und das Ganze zwischen Pressbacken (Fig. 81 [8]), welche

Fig. 74. Fig. 73. Fig. 79. Fig. 77 u. 78. Fig. 70. Fig. 71. Fig. 72. Fig. 75. Fig. 76.

in der Querrichtung der Taschen gerieft sind (Fig. 82 und 83), einer Pressung von 90000 kg ausgesetzt, wodurch die Taschen in der aus Fig. 83 erhellenden Weise fest haftend in die Gitter eingepresst werden, und die Masse gleichzeitig komprimiert und an die Taschenwand angepresst wird. Die eigentümliche Wellung der Taschenwand ermöglicht eine ausgezeichnete Federwirkung, welche der Ausdehnung und Zusammenziehung der arbeitenden Masse folgen soll. Die positiven und negativen Platten sind konstruktiv ganz gleich ausgeführt. Sie werden, durch perforierten, gewellten Hartgummi voneinander isoliert und durch Gummibänder zusammengehalten, in ein nickelplattiertes Eisengefäss eingebaut (Fig. 86 bis 89). Zur Lötung des Gefässes eignet sich angeblich als einzig der Lauge widerstehendes Lot eine Legierung von 75 Teilen *Cd* und 25 Teilen *Zn*.

In einem im American Institute of Electrical Engineers im Mai vorigen Jahres gehaltenen

Fig. 82. Fig. 81. Fig. 84. Fig. 83. Fig. 80. Fig. 85.

Vortrage (El. World a. Eng. **37**, 867) macht Dr. A. E. Kenelly weitere Angaben über diese Zelle. Wir heben daraus hervor, dass dieselbe pro Kilogramm Bruttogewicht 30,85 Kilowattstunden bei $3\,^1/_2$ stündigem Entladen giebt, und dass im Vergleich dem modernen Bleiakkumulator 13,23 Kilowattstunden pro Kilogramm zugeschrieben werden. Letzteres ist jedoch nahezu das Gewicht der schwersten transportablen Zellen, während die leichtesten 20 bis 23 Kilowattstunden (dreistündig) geben können.

Fig. 90 und 91 zeigen zwei Entladungskurven, aus denen sich die mittlere Spannung zu etwa 1,2 Volt und deren Schwankung zu etwa 30 % ergiebt, welcher letztere Umstand

für die praktische Verwendung recht unangenehm sein dürfte. Da die mittlere Ladespannung jedenfalls weit höher, als die anfängliche E. K. der Entladung (etwa 1,5 Volt nach der Kurve) anzusetzen ist und auch ein Verlust an Ampèrestunden vorhanden sein wird, so dürfte der Nutzeffekt der Zelle, über den keine Angaben vorliegen, zu etwa 50 bis 60% zu schätzen sein. Die Kleinheit des Wirkungsgrades ist vielleicht ein Fehler der Konstruktion. Auch bei Blei-Akkumulatorenkonstruktionen, bei denen die aktive Masse sich hinter dem durchlochten Träger befindet, ist der Erfahrung des Referenten nach stets schlechter Nutzeffekt zu konstatieren. Man kann sich vorstellen, dass die Stromlinien eingeschnürt und gezwungen werden, durch die engen Löcher hindurch auf weitem Umwege die Masse aufzusuchen, also einen sehr grossen Widerstand auf ihrer Bahn zu überwinden haben. Auch der Konzentrationsausgleich durch Diffusion ist bei solcher Konstruktion ausserordentlich erschwert. Wahrscheinlich werden nach dem Michalowskischen D. R.-P. Nr. 127662 vom 29. Mai 1900 (siehe Zeitschrift 7, 823) durch Oxydieren von porösen Nickelplatten hergestellte Elektroden besseren Wirkungsgrad zeigen. Kenelly erwähnt weiter als Vorzug die Unmöglichkeit von Lokalaktion, da die E. K. der Zelle kleiner sei als die zur H_2O-Zersetzung nötige. Es ist indessen nach Haber (diese Zeitschrift 7, 722) Eisen in Alkali um etwa 0,1 Volt unedler als Wasserstoff.

Fig. 87.

Fig. 88.

Fig. 86.

Fig. 89.

Fig. 90.

Fig. 91.

Edison hofft, den Preis seiner Zelle trotz der Kostbarkeit des aktiven Materiales der positiven Platte und der Umständlichkeit der Fabrikation bis auf den der Bleizelle erniedrigen zu können.

Für stationäre Anlagen erscheint der Edison-Akkumulator infolge seines schlechten Nutz-

effektes von vornherein so gut wie unbrauchbar. Für Fahrzeugbetrieb würde ihm sein geringeres Gewicht dann grössere Verbreitung sichern, wenn bei annehmbarem Preise seine Haltbarkeit der des Blei-Akkumulators mindestens gleichkäme. Die Frage der Haltbarkeit erscheint somit als die wirtschaftliche Lebensfrage des Akkumulators. Es ist unter diesen Verhältnissen merkwürdig, dass von des Erfinders Seite diesbezüglich nur dieselben wertlosen Angaben gemacht werden, durch welche bislang die meisten Erfinder von Akkumulatoren die Ueberlegenheit ihrer Konstruktionen bewiesen zu haben glaubten. Auch die Edison-Zelle liess sich nämlich bis auf 0 Volt entladen und umgekehrt laden, ohne nach Wiederherstellung des Anfangszustandes Kapazitätseinbusse oder sonstige Schädigung zu zeigen. In Wirklichkeit findet man aber wohl selten eine so fehlerhafte Konstruktion, dass nicht ein Paar Kurzschlussentladungen und einige umgekehrte Polarisationen ohne erkennbaren Schaden, solange die Zelle neu ist, ertragen werden. Die für den Akkumulatorenfabrikanten so wichtige Frage der Lebensdauer seines Fabrikates kann bekanntlich nur durch Dauerversuche unter Bedingungen, welche den technischen Verhältnissen möglichst nahe kommen, entschieden werden. Bei Edison fehlt, wie gesagt, jede Angabe, aus der sich in dieser Hinsicht ein günstiger Schluss ziehen liesse.

Dagegen möchte Referent auf einige Punkte hinweisen, welche eine viel grössere Haltbarkeit, als es die des Blei-Akkumulators ist, von vornherein zweifelhaft erscheinen lassen. Bei der neuen Zelle ist, wie bei der Bleizelle, die aktive Masse ein Pulver, dessen Ausnützung um so grösser zu setzen ist, je feiner es ist, und das nach des Erfinders Angabe in äusserst feiner Verteilung verwendet wird. Nun ist ein feines Pulver ein instabiles Gebilde, das in kürzerer oder längerer Zeit von selbst unter Abnahme seiner Oberflächenenergie in ein gröberes Pulver übergehen muss. Die pulverförmige Elektrodensubstanz wird also kompakter und damit unwirksamer, wenn nicht andere Vorgänge (z. B. mechanische Fortführung, Zerfall durch irgendwelche andere Ursachen) diesen Vorgang überholen, wie es bei der Bleisuperoxyd-Elektrode der Fall ist. Bei der Bleischwamm-Elektrode ist in Bestätigung des Gesagten bekanntlich das „Schwinden", d. h. kompakter werden des Materiales, die Ursache der Kapazitätsabnahme. Auch für den Edison-Akkumulator ist also aus diesem Grunde ein stetiges Nachlassen der Kapazität zu befürchten. Es ist allerdings zu beachten, dass nur bei feinster Struktur der Masse die Vergröberung rasch vor sich geht und dass der Vorgang bei einiger Korngrösse (vergl. die von Ostwald gegebene Gleichung, Zeitschr. f. phys. Chemie **34**, 503) so langsam weiter verläuft, dass er praktisch aufgehört hat. Man hat es aber in den Akkumulatoren mit Pulvern in höchster Verteilung zu thun, wie ihre gute Ausnützung beweist. — Ferner wird man den dünnen vernickelten Stahlblechtaschen der Superoxyd-Elektrode zu misstrauen haben. Das Nickel wird, wenn auch langsam, im Kontakt mit der Masse bis zum Stahlblech durchformiert werden. Dieses bildet dann aber mit dem Superoxyd ein kurzgeschlossenes Element und muss langsam aber sicher aus demselben Grunde wie der Träger der Bleisuperoxyd-Elektrode zu Grunde gehen. Dieser Vernichtungsprozess, den auch Passivwerden des Eisens nicht dauernd verhindern wird, wird natürlich sofort da einsetzen, wo der Stahl von vornherein blossliegt (Lochränder).

So sehr also die Edison-Zelle als Untersuchungsobjekt, welches mancherlei Resultate verspricht, Interesse erweckt, so skeptisch wird der Techniker zunächst der neuen Erfindung gegenüber stehen müssen.

Edison hat sich durch amerikanisches Patent Nr. 684204 vom 8. Oktober 1901 noch einen dritten Akkumulator schützen lassen. Es ist die alte Wadell-Entzsche Zink-Natriumzinkat-Kupferoxydul-Kette in veränderter Form, resp. Herstellungsweise. Als negative Elektrode dient perforiertes Magnesiumblech, auf dem sich das Zink auch bei hohen Stromdichten als „dichter und kohärenter" Ueberzug festsetzt. Erst bei grosser Dicke wird der Niederschlag schwammig. Es ist schwer verständlich, wie eine Wirkung des Metalles durch die dasselbe bedeckende kohärente Zinkschicht zu den äusseren Schichten hindurchgehen kann. Erfinder meint, es sei auf dem Magnesium ein dünner Ueberzug von $Mg(OH)_2$ anzunehmen, und „die elektrischen Ladungen der Zink-Ionen gingen anscheinend durch diese Schicht hindurch zum Metall". Die Perforation des Magnesiumträgers soll der Kohärenz des Niederschlages günstig sein. — Ein Uebelstand des Wadell-Entz-Akkumulators war ferner, dass bei der Ladung Kupfer — wohl durch Bildung von $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen, deren Bildungspotential dem der $Cu^{\cdot}$-Ionen nahe liegt — in Lösung ging, sich am Zink niederschlug und dort Lokalaktion verursachte. Bereits in seinem Patente auf die Kadmium-Alkali-Kupferoxydul-Zelle hat der Erfinder zur Verhütung dieses Nachteiles feinst verteiltes Kupfer, durch Reduktion von $CuCO_3$ mit H bei möglichst niedriger Temperatur erhalten, angewendet. In der vorliegenden Patentschrift wird die Herstellung dieser Masse des näheren beschrieben. Die scheinbar grössere Unlöslichkeit des feineren Materiales könnte wohl durch seine bessere

Depolarisation, vermöge deren das Potential unter dem $\dot{\dot{Cu}}$-Potentiale gehalten wird, erklärt werden.

Amerikanisches Patent Nr. 684205 vom 8. Oktober 1901 und Nr. 692507 vom 20. Juni 1901 beschreiben endlich die Kombinationen Zink-alkalisches Zinkat-, resp. Kadmium-Alkali-Nickelsuperoxyd.

Ein deutsches Patent, den Edison-Akkumulator betreffend, liegt nicht vor, der Thatsache entsprechend, dass das Wesentliche der Erfindung nicht neu ist.

Durch D. R.-P. Nr. 128974 vom 11. 8. 01 lässt sich v. Michalowski die Verwendung von dem nur schwach ätzende Wirkungen aufweisenden Kalium- oder Natriumaluminat statt der reinen Lauge schützen. In der Aluminatlösung geht Schwammzink anodisch nicht in Lösung. Der Elektrolyt bleibt also bei Bethätigung unverändert, da das sich anodisch primär abscheidende Hydroxyd stets durch das Alkali der Kathodenseite wieder gelöst wird. — Der von vornherein grosse Widerstand des Elektrolyten dürfte sich bei Entnahme starker Ströme durch Hydroxydbildung ausserordentlich steigern, auch dürfte die Polarisation sehr hohe Werte annehmen. Mugdan.

GALVANOTECHNIK.

Ueber den Ersatz des Mononatriumsulfits durch Dinatriumsulfit in cyankalischen Kupferbädern. A. Fischer. Elektrochem. Zeitschr. **8**, 192—193 (1901). Man erhält nach Pfanhauser einen sehr schönen glänzenden Kupferüberzug auf Eisen und Zink mit folgenden Elektrolyten: 1 Liter H_2O, 20 g $NaHSO_3$, 20 g Na_2CO_3, 30 g $Cu(CN)_2KCN$ und 1 g KCN. Die beiden Salze $NaHSO_3$ und Na_2CO_3 werden vorher gemischt und reagieren unter Kohlensäure- und Na_2SO_3-Bildung. Verf. suchte diese vorbereitende Manipulation zu vermeiden, indem er Na_2SO_3 zusetzte, erhielt aber mit dem so hergestellten Elektrolyten schlechte Ueberzüge. Er schloss richtig, dass die Reaktion

$$2\,NHSO_3 + Na_2CO_3 = 2\,Na_2SO_3 + CO_2 + H_2O$$

nicht vollständig verlaufe, setzte ausser dem Dinatriumsulfit noch Mononatriumsulfit hinzu, und erhielt sofort wieder den guten Niederschlag. Auch etwas Schwefelsäure thut dieselben Dienste. Er schreibt folgendes Bad vor, das einfacher herzustellen ist als das Pfanhausersche.

1 Liter Wasser:
20 g Na_2SO_3 (calc.)
6 „ $NaHSO_3$
20 „ Na_2SO_4 (calc.)
} gelöst in einem Teil des Wassers,
30 „ Cyankupferkalium
2 „ KCN
} gelöst in dem andern Teil des Wassers.

Stromdichte 0,003 bis 0,004 Amp/qcm, 2 bis 2,5 Volt, etwa 15 cm Elektrodenentfernung.

H. D.

EINRICHTUNG UND ZIELE EINER BUNSEN-GESELLSCHAFT.

Von *E. Jordis.*

Die Frage, ob sich unsere Gesellschaft zu einer Bunsen-Gesellschaft erweitern solle, ist durch die bisher erfolgten Erörterungen bejaht worden; weniger geklärt scheint mir die Frage: Wie soll diese Erweiterung erfolgen? Mit welchen augenblicklichen und zukünftigen Zielen?

Als Hauptgesichtspunkte wurden bisher betont: 1. Die Unmöglichkeit, im engen Rahmen der speziellen Elektrochemie zu bleiben, zumal derselbe ja schon fortgesetzt durchbrochen werde. 2. Die Herbeiführung einer besseren gegenseitigen Verständigung von Theorie und Praxis. Mehr nebenbei gestreift wurde 3. die Fülle der zeitgenössischen Litteratur und 4. die Verhinderung weiterer vorzeitiger Vermehrung derselben durch neue Spezialzeitschriften.

ad 1. In der Diskussion ist mit vollem Recht betont worden, dass es eigentlich nicht nötig sei, den Namen der Gesellschaft zu ändern, da schon früher auch nicht speziell elektrochemische Bestrebungen bei uns reges Interesse fanden. Ich bin auch der Meinung, dass im Begriffe „Elektrochemie" die unerlässlichen Vorbedingungen, nämlich die Pflege sowohl der „reinen Chemie" als auch der Physik, besonders der Elektrizitätslehre und der physikalischen Chemie, schon ohne weiteres eingeschlossen sind. Trotzdem aber halte ich es für wünschenswert, einen grösseren Verband zu schaffen, innerhalb dessen die „deutsche elektrochemische Gesellschaft" unverändert weiter wirken könnte.

ad 2. In diesem Verbande wird sich dann auch durch geeignete Mittel die engere Fühlung mit der Technik erreichen lassen. Hierüber bestehen aber anscheinend manchmal nicht ganz zutreffende Vorstellungen! Die in beiderseitigem Interesse sehr wünschenswerte Annäherung kann immer nur so zu stande kommen, dass der wissenschaftliche Forscher seine Ergebnisse in einer allgemein verständlichen Form zur Kenntnis bringt und selbst betont, welcher Zweig der Technik seiner Meinung nach aus diesen Forschungen Nutzen ziehen könnte.

ad 3. Die Bemerkung des Herrn Ostwald, dass eigentlich schon die Zeitschrift für physikalische Chemie allein einen Umfang besitzt, der es schwer macht, die

Veröffentlichungen dauernd und gründlich zu verfolgen, hatte für viele einen komischen Beigeschmack. Indessen ist sie leider nur zu berechtigt! Die Ueberfülle der Litteratur ist zur Zeit eine erdrückende, so dass sie geradezu zum Hemmnis einer Entwicklung der Wissenschaft nach der allgemeinen Seite wird. Und doch ist die Ableitung allgemeiner Gesichtspunkte die Vorbedingung zur Ausbildung jener Theorieen, welche die anorganische Chemie zu ähnlicher Blüte bringen sollen, in welcher die organische jetzt steht.

Fasst man nur die Zeitschriften ins Auge, welche man in wissenschaftlichen Laboratorien zu finden gewohnt ist, nämlich z. B. die Berliner Berichte, Zeitschrift für angewandte Chemie, für Elektrochemie, für anorganische Chemie, für analytische Chemie, Liebigs Annalen, Chemiker Zeitung u. s. w. und quasi als Generalregister zu allen das Chemische Centralblatt, ferner die verschiedenen Jahrbücher, Sammlungen und Encyklopädieen, so hat man damit ein dem Forscher regelmässig gegenübertretendes Material, dessen Bewältigung vollkommen unmöglich ist. Dabei sind ausländische Zeitschriften noch gar nicht berücksichtigt, obgleich gerade für unsere speziellen Bestrebungen auch diese wohl beachtet werden müssen. Es ist schon schwierig, sich aus den Registern dieser periodischen Erscheinungen das für das eigene Forschungsgebiet wichtige herauszusuchen und eingehender durchzunehmen.

Nun sehen wir aber noch fortwährend neue Zeitschriften, darunter auch ausgezeichnete Blätter, entstehen! Die notwendige Folge ist: immer weitergehende Zersplitterung, das Ueberwuchern von Spezialtheorieen für allerlei kleinere Gebiete und die Vernachlässigung allgemeiner grosser Gesichtspunkte, wodurch wieder die gegenseitige Befruchtung naheliegender Gebiete mehr und mehr aufhört. So geht fortwährend eine Unmenge geistiger Energie verloren, die bei systematischer Zusammenarbeit wertvollste Resultate zeitigen könnte.

ad 4. Daher ist auch der Gedanke, die Schaffung neuer Zeitschriften so lange als möglich zu verhindern, freudigst zu begrüssen. Ja man wird ihn dahin erweitern dürfen, dass die Verschmelzung bestehender anzustreben wäre.

Ist man sich über die entwickelten Wünsche, Schwierigkeiten und Missstände klar, so liegt auch der Weg für die Erfüllung, bezw. Abhilfe vorgezeichnet.

Da man die Spezialisierung nicht hindern kann, so muss man sie systematisch organisieren, indem man aber zugleich dafür sorgt, dass durch den Forscher selbst oder durch besondere dazu geschaffene Organe die allgemein wichtigen Resultate auch Fernerstehenden in allgemein verständlicher Form bekannt gegeben werden und so anregend und befruchtend wirken können. Damit wäre schon eine Hauptschwierigkeit beseitigt, die zwischen den Vertretern verschiedener Fächer, z. B. der Technik und der reinen Theorie, vielfach vorliegen, dass nämlich beide einander nicht verstehen und den Punkt nicht finden können, in dem ihre Interessen zusammentreffen.

Wie ist das nun zu erreichen?

Schon jetzt besteht eine gewisse geordnete Spezialisierung, der nicht nur unsere Gesellschaft, sondern auch eine Anzahl anderer Vereine und ausserdem eine Reihe bedeutender, schon genannter Spezialzeitschriften ihr Bestehen verdanken. Würde es möglich sein, diese Faktoren für die mir vorschwebende, umfangreiche, wissenschaftliche, auf ein Ziel gerichtete Arbeit zu interessieren, und all die Kräfte, die jetzt teils gleichgültig nebeneinander, teils mehr oder weniger im Kampf gegeneinander zersplittert sind, zusammenzufassen, so würde sich eine sehr zeitsparende Vereinigung aller zusammengehörigen Arbeiten, kritische Berichterstattung über solche, welche, anderen Fächern entstammend, für die verschiedenen Spezialgebiete nach der oder jener Richtung Wert haben und fortlaufende Orientierung über wesentlich grössere Gebiete der Gesamtchemie, als sie jetzt dem Einzelnen möglich ist, unschwer erreichen lassen. Wie das zu erreichen wäre, soll hier nicht weiter erörtert werden; die Mittel liegen ausserdem zum Teil sehr nahe und offensichtlich da!

Mein Vorschlag geht also dahin, die „Bunsen-Gesellschaft" zu gründen mit der ganz bestimmten Absicht, in ihr alle Bestrebungen auf dem Gebiete der Chemie im weitesten Sinne, mögen sie schon bestehen oder sich erst später entwickeln, zu vereinigen, soweit sie sich zusammenschliessen wollen. Daher würde ich auch keine „Deutsche Bunsen-Gesellschaft" wünschen! Denn warum sollen uns z. B. amerikanische oder russische Vereinigungen unwillkommen sein, wenn sie gleichen Bestrebungen huldigen?

Im Rahmen der „Bunsen-Gesellschaft" hätten wir dann als vorläufig erste die „Deutsche Elektrochemische Gesellschaft". Neben dieser wäre Platz für alle anderen! Die Gesamtheit aller Publikationen würde die „Abhandlungen der Bunsen-Gesellschaft" bilden. Ein besonderes Organ oder mehrere würde, wie gesagt, bestimmt sein, aus allen Gebieten zusammenfassende Darstellungen zu bringen, die allen Chemikern von Interesse sind. Das geschieht ja auch schon jetzt, aber mit völliger Zersplitterung der Kräfte und Mittel. Auch hier brauchte es nur des Zusammenschlusses, um viel Arbeit, viel Druckerschwärze, grosse Kosten zu ersparen und mit den so gewonnenen Mitteln Grosses zu erreichen.

Der neue Titel unserer Zeitschrift ergiebt sich danach von selbst als: „Abhandlungen der Bunsen-Gesellschaft" und darunter: „Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie". Den Titel „Berichte der Bunsen-Gesellschaft" halte ich nicht für gut gewählt, da die Abkürzung Bunsen-Berichte (B. B.) zu leicht Verwechslungen mit den Berliner Berichten hervorrufen kann, was bei Bunsen-Abhandlungen (B. A.) vermieden wird. Ausserdem schreibt der Forscher heutzutage nicht mehr Berichte an seine Gesellschaft, sondern Abhandlungen.

Was von meinen Anregungen alsbald verwirklicht werden kann, deckt sich vielfach mit den Ausführungen von anderer Seite; was noch wie Zukunftsmusik klingt, dürfte doch Beachtung verdienen; manches, z. B. die Zusammenarbeit mehrerer Gesellschaften und Zeit-

schriften, könnte schon jetzt angebahnt werden. Was? und wie das Einzelne? zu geschehen hätte, steht aber heute nicht zur Diskussion.

Nachschrift. Auch den sehr beachtenswerten Ausführungen des Herrn Buchner in Nr. 16 würde mein Vorschlag gerecht werden. Aus denselben geht m. E. klar hervor, dass eine Vereinigung ganz verschiedener Dinge in einem Namen eben unausführbar ist, während die von mir vorgeschlagene Unterteilung das beibehält, was sich bewährt hat, und doch die erweiterten Ziele der Gesellschaft wie der Zeitschrift, jede an ihrem Orte, deutlich ausdrückt.

HOCHSCHUL- UND PERSONAL-NACHRICHTEN.

Mannheim. Der Seniorchef der Firma: „Mannheimer Maschinenfabrik Mohr & Federhaff", Kommerzienrat Hermann Mohr, ist am 15. April gestorben.

Tübingen. Prof. Dr. Freiherr von Pechmann, Direktor des Chemischen Universitätslaboratoriums, ist im Alter von 50 Jahren gestorben.

Berichtigung zum Vorlesungsverzeichnis Seite 210. Leipzig. R. Luther liest über Stöchiometrie.

NEUE BÜCHER.

The Elements of Physical Chemistry von H. C. Jones. XI und 565 Seiten. Macmillan Co., New York 1902. Preis 4 Mk.

Trotzdem unsere deutsche Litteratur durch die bekannten klassischen Darstellungen von Ostwald, Nernst und van't Hoff in hervorragender Weise mit Darstellungen der physikalischen Chemie bedacht ist, so dass für uns das vorliegende Werk kaum in Betracht kommt, so ist für die englische Leserwelt das Buch zweifellos eine willkommene Gabe, denn es behandelt das ganze Gebiet in korrekter Weise und besitzt zwei grosse Tugenden, nämlich eine sehr leicht verständliche und eine sehr lebendige Darstellung. Auf den Inhalt des näheren einzugehen, erübrigt sich, nur sei bezüglich der Auswahl des Gebotenen die Meinung nicht unterdrückt, dass sie mitunter den objektiven Maassstab, wenn auch aus verzeihlichen Gründen, vermissen lässt. Der Buchstabe J des Registers ist dafür bezeichnend. Doch dies schmälert die Brauchbarkeit des nützlichen Buches nicht, dem in seiner Heimat eine recht grosse Verbreitung gewünscht sei. R. A.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Hauptversammlung in Würzburg 1902.

Unter Hinweis auf die in Heft 15 und 16 gegebenen Nachrichten wird für die Herren Teilnehmer noch mitgeteilt, dass die Geschäftsstelle der Versammlung sich am 8. Mai, abends von 7 Uhr ab, im Russischen Hofe, am 9. und 10. Mai aber im Vorstandszimmer des Chemischen Universitäts-Laboratoriums, Pleicherring 11, befindet.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit, und zwar nach dem Auslande unter Kreuzband, nach dem Inlande ohne solches, wie bei Tageszeitungen. Die Nachlieferung fehlender Nummern ist deshalb im Inlande möglichst bald bei der Bestell-Postanstalt nachzusuchen, ebenso ist diese — wie auch die Geschäftsstelle — von Adressenänderungen zu benachrichtigen. Etwaige weitere Mitteilungen über fehlende Hefte, insbesondere vom Auslande, sind an die Geschäftsstelle zu richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 863. Erlenbach, Dr. Arnold, Dessau.
„ 864. Magnanini, Gaetano, Prof. Dr., Modena.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 15. Mai einschliesslich) zu erheben.

Nr. 804. Rosenlew, E., Mag. Phil. aus Helsingfors, Zürich, Elektrochemisches Laboratorium des Polytechnikums; durch R. Lorenz.
„ 805. Egli, Dr. J., Carbidfabrik Gurtnellen (Gotthardbahn); durch R. Lorenz.
„ 806. Hahn, Oscar, Leipzig, Windmühlenstr. 23; durch Max Bodenstein.
„ 807. Brand, Dr. Kurt, Giessen, Phys.-chem. Inst. der Universität; durch K. Elbs.
„ 808. Briner, Emil, Docteur ès sciences, Carouge-Genf, Rue Joseph Girard; durch Ph. A. Guye.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Herausgegeben von der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft,

unter Leitung von

Prof. Dr. R. ABEGG-Breslau.

Verlag von WILHELM KNAPP in Halle a. S.

Nr. 19. 8. Mai 1902. VIII. Jahrgang.

Die Zeitschrift für Elektrochemie erscheint wöchentlich einmal an jedem Donnerstag im monatlichen Umfang von etwa 6 Bogen. Das Abonnement kostet vierteljährlich Mk. 4,—. Für Mitglieder der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft kostenfrei. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post (Post-Zeitungs-Katalog Nr. 8485), sowie die Verlagsbuchhandlung von Wilhelm Knapp in Halle a. S., Mühlweg 19, entgegen; Inserate werden für die dreigespaltene Petitzeile mit 30 Pfg. berechnet. Bei Wiederholungen tritt Ermässigung ein.

Die Adresse der Redaktion für Manuskripte u. s. w. ist: Professor Dr. R. Abegg, Breslau, Kaiser Wilhelmstrasse 70. Alle **geschäftlichen Zusendungen** werden an Herrn Privatdozent Dr. H. Danneel, Aachen, Theresienstrasse 19, erbeten. Von Originalarbeiten werden, wenn andere Wünsche **auf den Manuskripten** oder **Korrekturbogen** nicht geäussert werden, den Herren Autoren 25 Sonderabdrücke zugestellt.

Inhalt des neunzehnten Heftes.

Namen- und Sach-Register.

(Fortsetzung umseitig.)

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 19. 8. Mai 1902. VIII. Jahrgang.

DIE SCHMELZUNG DER KOHLE.

Von Dr. *A. Ludwig.*

Es ist eine längst bekannte Erscheinung, dass ein genügend starker, elektrischer Strom den langen Kohlenfaden einer elektrischen Glühlampe momentan verflüchtigen kann, ohne dass die Spur einer Schmelzung nachgewiesen zu werden vermag. Moissan zeigt, dass selbst bei Anwendung der stärksten Ströme keine Schmelzung der Kohle erfolgt. Die Kohle verflüchtigt sich, ohne zu schmelzen. Diese Eigenschaft hat die Kohle mit andern Elementen, z. B. dem Arsen und dem roten Phosphor, gemeinsam.

Wie alle jene Körper bei Anwendung hoher Temperatur und starker Drucke zu schmelzen vermögen, so musste es auch für den Kohlenstoff eine Temperatur geben, bei welchem derselbe unter Druck geschmolzen werden konnte. Moissan bemerkte nicht mit Unrecht, dass die durch Abkühlung von mit Kohlenstoff gesättigtem Eisen in kaltem Wasser erhaltenen Graphitmassen aussahen, als ob sie eine teilweise Schmelzung erfahren hätten. Er schildert ferner einen künstlich erhaltenen Diamanten in Tropfenform, der durch rasche Abkühlung einer Lösung von Kohle in Eisen in geschmolzenem Blei erhalten wurde, und folgert daraus, dass durch sehr starken Druck die Kohle bei genügend hoher Temperatur den tropfbar flüssigen Zustand annehmen musste, dabei durchsichtig wird, die Dichte des Diamanten erreicht und als solcher erstarrt.

Inwieweit diese Folgerung zutraf, sollten die von mir angestellten Versuche lehren.

Bei diesen Versuchen stützte ich mich auf ein Naturgesetz, wonach alle durchsichtigen, elementaren Körper Nichtleiter der Elektrizität sind. Durch Messung des elektrischen Widerstandes der Kohle während der Erhitzung unter starkem Gasdrucke musste es also möglich sein, die eventuell eintretende Umwandlung der Kohle in Diamant, und umgekehrt, mit aller Schärfe bestimmen zu können. Eine direkte Beobachtung des Durchsichtigwerdens des Kohlenstoffs war ja bei der Anwendung hoher Gasdrucke, wenn nicht unmöglich, dann doch mit den vorhandenen Mitteln nicht durchführbar. Um eine genaue Feststellung der Druckhöhe vornehmen zu können, wurde als Druckmittel ein indifferentes Gas (Wasserstoff) gewählt. War die Annahme Moissans richtig, so musste es bei genügend hohem Drucke selbst bei Anwendung der stärksten Spannung unmöglich sein, einen Lichtbogen zwischen Kohlenstäben hervorzubringen, bezw. dauernd zu erhalten. Wie vorhin erwähnt, erhielt Moissan beim Abkühlen der auf etwa 3000^0 erhitzten Schmelze anscheinend geschmolzene Massen als Graphit bei sehr schneller Abkühlung in durchsichtiger Form als Diamant. War somit der Druck genügend hoch, so musste also unterhalb der Temperatur des Lichtbogens die Kohle nichtleitend werden, d. h. in Diamant übergehen. Der Versuch lehrte nun, dass bei einem Drucke von etwa 1500 Atmosphären die Bildung eines Lichtbogens zwischen Kohlenstäben unmöglich war trotz einer Spannung von etwa 70 Volt. Das zur Verwendung gelangte Hochdruckgefäss ist in seinen wesentlichen Teilen in der deutschen Patentschrift Nr. 130560 beschrieben. Die Unmöglichkeit der Erzeugung eines Lichtbogens zwischen Kohlenstäben legten es mir nahe, einen metallischen Lichtbogen zur Schmelzung der Kohle zu verwenden. Doch auch hier stiess ich auf gänzlich unerwartete Schwierigkeiten.

Die Spannung im Lichtbogen zwischen Metallstäben erwies sich praktisch gleich Null. Die metallische Natur des Wasserstoffs bei solchen Drucken trat hier auf das prägnanteste zu Tage, und verursachte dieselbe nahezu Kurzschluss. Da mir die dazu erforderlichen Stromquellen nicht zu Gebote standen, die Anwendung starker Ströme aus praktischen Gründen aber nicht vorteilhaft erschien, so liess ich die metallischen Leiter nach monatelangen Versuchen wegfallen. Bei allen diesen Versuchen bekam ich den Kohlenstoff als eine geschmolzene Masse von

reinem, weichen Graphit und nicht, wie zu erwarten war, als Diamant. Immerhin war die erhaltene Menge von geschmolzener Kohle sehr gering.

Welches war nun die Ursache der von Moissan beobachteten Diamantbildung? Der Druck konnte, nach all diesen Versuchen zu schliessen, neben der Temperatur unmöglich allein in Betracht kommen. Den Gasdruck steigerte ich schliesslich bis auf 3000 Atmosphären. Es wurde trotz dieses ungeheuren Druckes nur ein Graphit erhalten, der sich in seiner Weichheit in nichts von demjenigen unterschied, der bei 1590 Atmosphären gebildet wurde. Nur eines schien auffällig und beachtenswert. Die Schmelztemperatur des Kohlenstoffs sank rasch mit dem Wachsen des Drucks, welche Erscheinung sich durch das Gesetz erklären lässt, wonach alle Körper, welche bei der Schmelzung eine Volumverminderung erfahren, mit steigendem Druck eine Erniedrigung der Schmelztemperatur erleiden. Wenn auch keine Messung der Temperatur vorgenommen wurde, die sich hier nur sehr schwer hätte durchführen lassen, so war doch nach der Stärke des Stromes zu schliessen, dass eine weit stärkere Volumenverminderung eintrat, als die Kohle beim Uebergang in Graphit erleidet. Umsomehr musste es auffallen, dass stets nur Graphit erhalten wurde. Ein sehr interessanter Versuch sollte die Erklärung für dieses merkwürdige Verhalten des Kohlenstoffs bringen. Zwei Bogenlichtkohlen wurden bei 1800 Atmosphären Druck rechtwinklig zu einander mit den Spitzen nach unten etwa 30 mm von einer Wasserschicht entfernt, in Berührung gebracht und ein elektrischer Strom von etwa 180 Amp. hindurchgesandt. Einige Sekunden später trat eine plötzliche Stromunterbrechung ein. Nach abermaligem Verlaufe weniger Sekunden stieg der Strom bis zu seiner ursprünglichen Stärke an. Dieses Fallen und Steigen des Stromes dauerte einige Minuten, um nun einem beständigen Fliessen des Stromes Platz zu machen. Das Prinzip dieses eigenartigen Stromunterbrechers konnte nur in der untermediären Bildung des Diamanten zu suchen sein. Danach schmolz der starke Strom die Kohle an den Berührungsstellen. Die flüssige Kohle ist aber Nichtleiter (Diamant), wie Moissan gefolgert hat, aber diese Form ist äusserst unbeständig[1]). Sie geht von selbst rasch in die leitende Form zurück. Der Diamant verwandelt sich in Graphit. Dieser gestattet dem Strom wieder den Durchgang und geht nun infolge der eintretenden Erhitzung nochmals in Diamant über.

Dieser Vorgang würde sich beliebig oft wiederholen, wenn nicht mit der Zeit durch weiteres Nachschmelzen der Kohle der Schmelzfaden so stark würde, dass der Strom nicht mehr hinreicht, die Kohle bis zur Umwandlung zu erhitzen. Schmelzflüssige Kohle ist nicht unbedingt Nichtleiter. Das Eintreten der Nichtleitfähigkeit beansprucht eine gewisse Zeit, wenn auch erfahrungsgemäss[1]) Bruchteile einer Sekunde dazu hinreichen. Demnach erscheint es auf den ersten Augenblick unmöglich, Stäbe von nicht gleichmässiger Beschaffenheit in ihrer ganzen Länge zu schmelzen. Sobald die Schmelzung an irgend einer Stelle eintritt, müsste der Strom unterbrochen werden. Die Erfahrung lehrte anders. War der Strom stark genug, so wurden kleine Stäbchen von 3 bis 4 cm Länge geschmolzen, bezw. unter Beibehaltung ihrer Form teigig, wobei allerdings abwechselnd die Leitfähigkeit auf Null zurückging. So ist es auch, wie anfangs bemerkt, möglich, den langen Faden einer Glühlampe durch einen starken Stromstoss direkt zu verflüchtigen unter Bildung des sogen. Kohlenspiegels im Innern der Lampe. Bei der gewöhnlichen Abnutzung verflüchtigt sich der Faden nur an einer Stelle. Das Gleiche ist bei der Umwandlung der Kohle in die nichtleitende Form der Fall. Durch Ströme von genügender Stärke wird es möglich sein, den Kohlenstab, bezw. Kern in einer Sekunde um einige hundert Grad oberhalb seines Schmelzpunktes zu erwärmen, ohne dass in derselben Zeit die eigentliche Schmelzung, bezw. die Nichtleitfähigkeit der Kohle eingetreten ist. Die ganze Kohle kann somit weit über den Schmelzpunkt, ja weit über den Verflüchtigungspunkt erhitzt werden, trotzdem die bei dieser Temperatur beständige Form Diamant, also Nichtleiter ist. Jede Reaktion, sei es nun eine Sublimation, Schmelzung oder irgend ein anderer Prozess, bedarf zu ihrer Vollendung einer, wenn auch noch so kurzen Zeit.

---

1) Chem. Centralbl. 1893, **1**, 597 (Wert); ebenso: Compt. rend. **16** (Wert).

Bei der Schmelzung der Kohle sind drei Vorgänge von Bedeutung:

1. Die Ueberführung des festen Aggregatzustandes in den flüssigen.

2. Das Eintreten der Nichtleitfähigkeit (des Durchsichtigwerdens und der Volumverminderung).

3. Eine Aenderung ihres Energie-Inhalts [1]).

Alle diese Reaktionen zusammengenommen, dürften vom Beginn bis zu ihrer Vollendung eine Zeit von etwa zwei Sekunden beanspruchen. Diese Zeit ist aber auch ausreichend, um die Schmelzung der Kohle, bezw. die Ueberführung derselben in Diamant zu bewerkstelligen.

Die Beständigkeit der nichtleitenden Form ist anscheinend, je nach der Höhe des herrschenden Druckes, verschieden. Bei etwa 1500 Atmosphären ist der Diamant etwa bei Rotglut beständig. Erst unterhalb derselben geht die Umwandlung des Diamanten in Graphit vor sich. Je nach der Stärke des Schmelzfadens und der Natur der Umgebung waren vom Eintritt der Schmelzung bis zur Umwandlung in Graphit 20 bis 30 Sekunden erforderlich.

Man kann nun mit Recht die Frage aufwerfen: Ist der bei hohem Druck gebildete Graphit ein Produkt, entstanden durch Uebergang des Diamanten in die leitende Form, oder geht zuerst die Kohle in Graphit und dann in Diamant über, oder aber, giebt es zwei Entstehungsarten des Graphits? Diese Frage wurde in letzterem Sinne entschieden, wie folgender Versuch zeigt.

Durch drei dünne, parallel geschaltete Kohlenstäbchen wurde bei einem Drucke von 1400 bis 1500 Atmosphären $1 \frac{1}{2}$ Stunden lang ein Strom von etwa 4 Amp/qmm hindurchgeschickt. In der ersten Zeit nahm der Widerstand der Kohle ab, was an dem verstärkten Stromdurchgang erkannt werden konnte. Gegen Ende der Erhitzungszeit liess sich ein stetes, langsames Zurückgehen der Stromes, bezw. eine Erhöhung des Widerstandes beobachten. Die nachherige Untersuchung ergab ein ziemlich merkwürdiges Resultat. Alle drei Stäbchen besassen einen Kern von dichtem Graphit, der leicht aus der Kohlenhülse herausgezogen werden konnte. Die kalte Gasatmosphäre kühlte anscheinend die Oberfläche der Stäbe so weit ab, dass hier eine Graphitbildung nicht eintreten konnte. Diese eigenartige Erscheinung konnte bei Anwendung nicht allzu starker Ströme öfters beobachtet werden.

Nach diesen Versuchen zu schliessen, geht die Kohle zuerst in Graphit und erst später in Diamant über. Demnach giebt es verschiedene Entstehungsarten von Graphit. Der aus dem Schmelzflusse erhaltene Graphit besitzt eine andere Krystallform als der gewöhnliche und ist anscheinend tesseral.

Dieses Vorkommen des Graphits ist nicht unbekannt. Derselbe wurde sowohl in Meteoriten, wie auch in den Diamantgruben gefunden und scheint von der ursprünglichen allotropischen Form, dem Diamanten, herzurühren. Moissan zeigte auch, dass der Diamant im elektrischen Lichtbogen unter Beibehaltung seiner Krystallform in Graphit übergeht. Welche Mittel sind nun anzuwenden, um die nichtleitende Form,

1) Es dürfte vorläufig noch als unentschieden zu betrachten sein, ob der Diamant von allen Modifikationen des Kohlenstoffes den geringsten Energieinhalt besitzt. Die Verbrennungswärme der Zuckerkohle ist nach Beobachtungen verschiedener Forscher zu 8040 bis 7714 Cal. gefunden worden. Andrews fand für Kohle 7678 Cal., Berthelot und Petit für Diamant 7859 Cal. Danach ist ein Zweifel an der allgemein verbreiteten Ansicht, Diamant besässe den geringsten Energiegehalt von allen bekannten Modifikationen des Kohlenstoffs, nur zu berechtigt, insbesondere im Hinblick auf die grosse Umwandlungsgeschwindigkeit beim Uebergange der nichtleitenden in die leitende Modifikation des Kohlenstoffs, ferner auch deshalb, weil stets schon bei schwacher Abkühlung der schmelzflüssigen Kohle eine später zu beschreibende, spröde, glasharte, bis quarzritzende, gut krystallisierte, tiefschwarze, stromleitende Kohle von anderer Krystallform als Graphit erhalten wurde. Wahrscheinlich ist jener Kohlenstoff nur eine krystallisierte, amorphe schwarze Kohle. Bezeichnend ist die holzähnliche, fasrige Struktur dieser Modifikation. Allem Anschein nach besitzt diese Kohle einen geringeren Energieinhalt als Diamant, und letzterer bildet sich aus diesem durch Wärmeaufnahme. Versuche konnten wegen fehlender Mittel in dieser Richtung nur wenige angestellt werden. Ein einwandfreies Resultat wurde deshalb noch nicht erzielt.

Dass für amorphe Kohle mitunter eine zu hohe Verbrennungswärme gefunden wurde, dürfte wohl zum Teil davon herrühren, dass eine vollständig wasserstofffreie, amorphe Kohle sehr selten oder niemals erhalten wird. Berthelot sieht die amorphe Kohle als eine hochmolekulare, wasserstoffarme Kohlenstoffverbindung an. Die hohe Verbrennungswärme der Kohlenwasserstoffe ist aber bekannt.

(Diamant) dauernd zu erhalten, bezw. zu verhindern, dass dieselbe in Graphit übergeht?

Diese Frage lässt sich nach dem bereits Gesagten leicht beantworten.

Um dieser enorm schnellen Umwandlungsgeschwindigkeit der Kohlenstoffmolekel ein Aequivalent entgegensetzen, mit andern Worten, um die Bewegung der Molekel verhindern zu können, ist es notwendig, ihnen noch rascher einen Teil ihrer spezifischen Wärme zu entziehen, was selbstverständlich nur durch eine plötzliche Abkühlung erreicht werden kann. Moissan suchte dieses durch Eintauchen der Schmelze in Wasser zu erreichen. Jedoch die bei der Berührung von glühendem Metall mit Wasser eintretende Leidenfrostsche Erscheinung liess eine schnelle Abkühlung nicht zu. Er erteilte nun der geschmolzenen Masse eine grössere Geschwindigkeit durch eine entsprechende Fallhöhe und bedeckte den Boden des mit Wasser gefüllten Gefässes mit Quecksilber. Schliesslich nimmt er meistenteils Metalle zur bessern Wärmeableitung zu Hilfe. Er fand, dass die Klarheit der erzielten Diamanten von der Schnelligkeit der Abkühlung abhängig ist.

Moissan suchte scheinbar die Erklärung für die Bildung des Diamanten einzig in der Druckwirkung des schnell erstarrenden Lösungsmittels und übersah den sehr wichtigen Faktor, die Abkühlung. Zahlreiche Versuche bauten sich in der Folge auf dieser Grundlage auf. Mayorana nimmt zur Ausübung des Druckes die Kraft einer Pulverexplosion zu Hilfe, indem er einen Stahlstempel mit enormer Gewalt auf ein weissglühendes Kohlenstückchen aufstossen lässt. Auch hier verbarg sich anscheinend die Wirkung der Abkühlung, welche vom kalten Stahlstempel und Amboss ausging, wenn schon es möglich sein dürfte, dass der Diamant durch alleinige Anwendung von Druck und Temperatur herstellbar ist. Doch würden bei der fabrikatorischen Anwendung eines solchen Verfahrens enorme Schwierigkeiten zu überwinden sein, da selbst ein Druck von 3100 Atmosphären hierzu nicht ausreichte. Bei den ersten Versuchen liess ich zufällig aus einem zweiten Reservoir auf 2600 Atmosphären gepresstes Wasserstoffgas in das Erhitzungsgefäss einströmen. An Stelle des sonst auftretenden Graphits wurden durch die plötzliche Abkühlung klare, durchsichtige, wegen des anfänglich verhältnismässig geringen Druckes blätterförmige Krystalle erhalten. Da diese Art Abkühlung mittels der mir zur Verfügung stehenden Apparate mit sehr grossen Schwierigkeiten verknüpft war, da grosse Gasmengen zur Abkühlung erforderlich sind, wurde dieselbe nach zahlreichen Versuchen aufgegeben. Kommen geringere Gasmengen zur Verwendung, bezw. grössere Substanzmassen, so wurden zwar derbe Krystalle in anscheinend regulärer Form mit stark gebogenen Flächen und Kanten erhalten (einer davon mass 5 mm in seiner Längenaxe und zerfiel bei versuchsweisem Ritzen von Quarz in zahlreiche, biegsame, metallglänzende Blättchen), aber sie leiteten die Elektrizität und waren undurchsichtig. Die nichtleitende Modifikation war somit wahrscheinlich infolge ungenügender Abkühlung in die leitende, und anscheinend eine noch unbekannte Modifikation übergegangen. Ueberhaupt ist das schnelle Einströmen von Gas mit grossen Schwierigkeiten verknüpft, da es nur schwer gelingt, die Ventile schnell genug zu öffnen. Schnelle Druckentlastung wurde auch versucht. Der Versuch gelang nur einmal, als eine sehr geringe Menge erhitzter Masse im Erhitzungsraum vorhanden war, und auch nur durch ausserordentlich rasches Oeffnen des Ventils. Monatelang habe ich durch fortwährendes Aendern an meinen Apparaten die Mängel zu beseitigen gesucht. Die Abkühlung mittels schnellströmender Gase scheiterte an den technischen Schwierigkeiten und an der schwachen Wirkung des Abkühlungsmittels selbst. Es wurde nun versucht, an Stelle von Gas, Wasser schnell einströmen zu lassen. In welcher Weise dies nach Ueberwindung vieler Schwierigkeiten gelang, werde ich zuletzt beschreiben, da diese Methode in jeglicher Weise sichere Resultate liefert und, wie ich zeigen werde, mit der natürlichen Bildungsweise des Diamanten im innigsten Einklang steht. Einfacher erschien das Ziel zuerst durch Einfallenlassen der Schmelze in Wasser erreichbar zu sein, wie es bereits Moissan versuchte. Wenn auch ein Verlust bezüglich des erhaltenen Resultates nicht völlig aufgeklärt ist, so kann ich doch heute mit Sicherheit behaupten, dass dieser Weg nicht zum Ziele führt. Bei einem Versuche liess ich die sehr geringe Reaktionsmasse, mit Gewichten beschwert, in kaltes

Wasser bei einem Drucke von 1400 bis 1500 Atmosphären einfallen. Die Untersuchung des Kohlenstäbchens, von Prof. Dr. Oebeke ausgeführt, ergab farblos durchsichtige, einfach bis schwach doppelbrechende Kügelchen von starker Lichtbrechung, stärker als 1,768. Die Substanzmenge war zu gering, um weitere Untersuchungen damit vornehmen zu können. Ob hier wirklich Diamant vorlag, konnte somit nicht festgestellt werden. Es ist nicht ausgeschlossen, dass durch Vergrösserung der Geschwindigkeit der bewegten Massen eine genügende Abkühlung hervorgerufen werden konnte. Verschiedene andere Versuche, wo zum Teil aneinander geschmolzene Kohlenstäbchen zur Abkühlung gelangten, ergaben ein negatives Resultat. Meistens erhielt ich eine glasritzende, stromleitende, nach den Versuchen von Prof. Dr. Weinschenk eine tiefschwarze, metallglänzende, glasharte Kohle von faseriger Struktur, ebenso harte, undurchsichtige, stark glänzende Krystallchen, welche, wie die durch unvollkommene Abkühlung mittels Gasen erhaltenen Krystalle, eine besondere Modifikation des Kohlenstoffs zu sein schienen. Im Gebläse verbrannten sie ohne Rückstand. Nach den zahlreichen Versuchen, die ich anstellte, blieb das Resultat dasselbe. Die nichtleitende Schmelze geht somit trotz der Abkühlung in Wasser in die stromleitende Modifikation über. Der Laie würde, angesichts dieser Thatsache, an der Lösung des Problems, die Kohle in Diamant unzuwandeln, verzweifelt sein. Die wahre Ursache dieses Misserfolges liegt jedoch nicht an dem Kühlmittel selbst, da dieses unter geeigneten Umständen sehr wohl zum Ziele führen kann, sondern an dem Auftreten der bereits von Moissan bekämpften, dem Physiker allerdings wohlbekannten und bereits erwähnten Leidenfrostschen Erscheinung.

Wie dieses Phänomen erfolgreich bekämpft werden kann, wie dies die Natur selbst in so überraschend einfacher und grossartiger Weise erreicht, sollen die nächsten Zeilen ergeben.

Die zu lösende Aufgabe besteht im wesentlichen darin, entweder die um den glühenden Körper befindliche Gashülle, welche ein ausserordentlich schlechter Wärmeleiter ist, zu zerstören oder das Auftreten derselben gänzlich zu verhindern.

Dies kann auf verschiedene Weise geschehen, einmal dadurch, dass der glühende Körper rasch durch die Flüssigkeit bewegt wird. In sehr kurzer Zeit berührt der Körper immer neue, kalte Flüssigkeitsteilchen, zur Verdampfung einer Flüssigkeit wird aber eine enorme Wärmemenge absorbiert, so dass schon eine geringe Wassermenge hinreicht, die Oberfläche des Körpers bis unter Rotglut abzukühlen. Dann hört die Leidenfrostsche Erscheinung auf, und es kommt bei der Berührung nun die Wärmeleitung der Flüssigkeit und des Körpers selbst in Betracht. Jedoch auch hier ändert sich durch die Bewegung die Art der Wärmeleitung. Immer neue, kalte Flüssigkeitsteilchen treten an den Körper heran, um denselben in ausserordentlich kurzer Zeit bis auf die Temperatur derselben abzukühlen. Es ist an sich gleichgültig, ob der Körper oder das Kühlmittel bewegt wird. Kalte Gase eignen sich infolge ihrer geringen Wärmeleitung und der geringen Masse, ferner aber auch, dass keine Verdampfungswärme gebraucht wird, nur in seltenen Fällen zur Abkühlung. Unter der Voraussetzung, dass die Masse amorph und kugelförmig ist, ist in der Hauptsache die Schnelligkeit der Abkühlung abhängig von der Schnelligkeit der gegeneinander bewegten Massen (erhitzte Masse und Kühlmittel) und ist derselben proportional; ferner proportional der Verdampfungswärme und der spezifischen Wärme des Kühlmittels, dem spezifischen Wärmeleitungsvermögen desselben und des abzukühlenden Körpers, sowie der Temperaturdifferenz zwischen dem Kühlmittel und dem Körper, dagegen umgekehrt proportional der erhitzten Masse und deren spezifischen Wärme. In der Praxis wird man beim Arbeiten mit hohen Gasdrucken nicht die Masse, sondern das Kühlmittel bewegen, mit andern Worten, man lässt auf die erhitzte Masse Wasser mit hoher Geschwindigkeit einwirken.

Diese Betrachtungen führten zu folgendem Versuch:

Wasser unter einem Gasdrucke von etwa 2200 Atmosphären stehend, wurde auf die geringe Menge geschmolzener Substanz (Kohle mit Eisen) unter schnellem Oeffnen eines Ventils aufgeschleudert. Das Resultat entsprach völlig den Erwartungen. An Stelle der sonst erfindlichen glasharten undurchsichtigen Krystallchen

fanden sich ausnahmslos an der Oberfläche der Eisenkugel vollständig weisse, glänzende, durchsichtige Krystallchen vor, welche in Methylenjodid sofort untersanken, also das spezifische Gewicht des Diamanten zeigten.

Die Menge war zur weitern Untersuchung immer noch gering, wenn schon ich nach den langen Vorversuchen ausser Zweifel war, dass dieser Körper nichts anderes als Diamant sein konnte. Das erhaltene Eisen, eine Kugel von etwa 30 mm Durchmesser, war so spröde, dass es sich mit dem Finger zerbrechen liess, eine Erscheinung, die ich sonst nie beobachtet hatte. Diese Erscheinung kann als Kriterium einer genügend raschen Abkühlung betrachtet werden. Statt der sonst beobachteten schwarzen, flockigen, schmierigen Masse wurde beim Auflösen des gepulverten Eisens in Salzsäure ein äusserst hartes, krystallinisches, grauweisses Pulver erhalten, das, nach all den früheren Resultaten zu schliessen, nichts anderes als ein durchsichtiger Kohlenstoff (Diamant) sein konnte. Ein schwarzer, weicher Rückstand war nicht mehr nachweisbar. Die nichtleitende Kohle war somit vollkommen als Diamant erhalten worden. Nach dem ziemlich grossen Eisenstück zu schliessen, muss es danach möglich sein, Stäbe von 20 bis 30 mm durch einen starken, elektrischen Strom zu schmelzen und die nichtleitende Schmelze durch explosionsartiges Eintreten von Wasser in der nichtleitenden Form, bezw. als Diamant zu erhalten.

Wie dies praktisch ermöglicht werden kann, will ich an der Hand nebenstehender Zeichnung erläutern. Da der Apparat in seinen wesentlichen Teilen in der deutschen sowohl als in der englischen Patentschrift Nr. 16908, 1900 beschrieben worden ist, so brauche ich nur kurz darauf eingehen.

Apparat *a* (Fig. 92) dient als Verdrängungsgefäss und steht mit dem elektrischen Erhitzungsgefäss *b* durch die Rohrleitung *c* in Verbindung. Bei *h* werden die Gase bei einem Drucke von etwa 100 Atmosphären eingelassen, um nach Abschluss des zugehörigen, nicht gezeigten Ventils durch Verdrängen mittels einer mit Wasser oder Oel arbeitenden Presspumpe in das Erhitzungsgefäss bis zum gewünschten Drucke von etwa 1200 Atmosphären eingepresst zu werden. Ist dies geschehen, so schliesst man das Verdrängungsgefäss ab. Durch den in den isoliert aufsitzenden Kopfstücken *dd'* eingespannten Kohlenstab oder auch eingestampften Kohlenkern, der noch von einer schwer schmelzbaren Wärmeschutzmasse umhüllt ist, sendet man einen entsprechend starken Strom hindurch, doch nicht so stark, dass die Kohle schmilzt. Man verstärkt nun den Strom, so dass in wenigen Sekunden eine plötzliche Stromunterbrechung, welche die Schmelzung der Kohle anzeigt, eintritt. Eine Weile

Fig. 92.

später tritt, falls der Kohlenleiter nicht abgeschmolzen wurde, der volle Strom wieder ein. Will man reinen, weichen Graphit erhalten, so kann man den Strom noch einige Mal durchgehen lassen, was von selbst, ohne weiteres Zuthun eintritt, und lässt langsam erkalten. Zur Erhaltung der nichtleitenden Form lässt man auf irgend eine Weise auf etwa 2000 bis 3000 Atmosphären gepresstes Wasser in das Erhitzungsgefäss auf die nichtleitende Schmelze durch den punktiert gezeichneten Kanal möglichst rasch einströmen, man erhält so statt des Graphits den Kohlenstoff in nichtleitender, durchsichtiger Form, als Diamant. Das Wasser strömt mit grosser Gewalt durch die erhitzte Masse und drängt das Gas in den Raum *g*. Wenn schon zum Bau von derartigen Apparaten, Ventilen u. s. w. eine Summe von Erfahrungen notwendig ist, so sind doch die Schwierigkeiten, wie ich mich überzeugen konnte, überwindbar. Aehnliche Apparate hielten stundenlang Gasdrucke von 2800 Atmosphären und Probedrucke von annähernd 4000 Atmosphären aus. Die ausserordentlich grossen Querschnitte der isolierten Verschlussstücke gestatten zudem die Anwendung der stärksten Ströme.

Die sehr wirksame Kühlarmatur gestattet ferner eine ungemein starke Abkühlung der Cylinderwandung. Bemerkt sei, dass zur Schmelzung der Kohle je nach der Höhe des Druckes etwa 14 bis 18 Amp/qmm Querschnitt notwendig sind.

Wie schon angegeben, ist die Grösse der bei der Fabrikation erzielbaren Diamanten der Menge des in der Zeiteinheit denselben berührenden Kühlmittels proportional zu setzen. Danach richtet sich im wesentlichen die Ausführung des Verfahrens, bezw. der Bau der Apparate. Die Verhältnisse gestatteten es mir nicht, die Versuche nach dieser Richtung hin weiter auszudehnen, und muss ich es mir deshalb versagen, darauf näher einzugehen. Die grossen Schwierigkeiten bei der Herstellung des Diamanten, die Seltenheit des gleichzeitigen Zusammentreffens der für die Bildung desselben erforderlichen Faktoren in der Natur klären das so seltene Vorkommen desselben in jeglicher Hinsicht auf.

Nachdem wir festgestellt haben, dass der amorphe Kohlenstoff durch Schmelzen desselben unter Druck in die nichtleitende Form übergeht, dass diese Form bei langsamem Abkühlen bis zu etwa Rotglut beständig ist und erst unterhalb dieser Temperatur sich in Graphit umwandelt, wollen wir nun sehen, ob die natürliche Bildungsweise daraus erklärt werden kann.

Die notwendige plötzliche Abkühlung weist nun schon sofort auf das Vorkommen des Diamanten in den Kratertrichtern hin.

In diesen Kratern kommt der Diamant meist lose, sehr selten in festem Gestein eingeschlossen vor, in diesem Falle aber nur in kleinen bis etwa faustgrossen Bruchstücken. In grösseren Gesteinsbruchstücken finden sich Nester von Graphit, meist unförmliche Massen, aber auch in regulärer Krystallform. Die Begleiter des Diamanten bestehen ihrer äusseren Beschaffenheit nach vornehmlich aus losgerissenen eckigen Bruchstücken von verschiedenem Gestein, vermischt mit einer blaugrauen Erde, dem sogen. blauen Grund, welche nichts anderes ist, als das fein zerriebene und zersetzte Gestein selbst.

Aus der Thatsache, dass der Diamant nicht in den grossen Gesteinsbruchstücken, sondern meist einzeln, in der blauen Erde vorkommt, glaubten viele Forscher schliessen zu müssen, dass das Gestein sowohl, wie der Diamant getrennt in der Erde vorkommen müsste, dass anscheinend zufällig beide zusammen ausgeworfen worden seien.

So unwahrscheinlich dies auch war, eine andere Erklärung war vorläufig nicht zu finden.

Wir wissen nun aber, dass der Diamant nur durch eine schnelle Abkühlung erhalten werden kann. Die in den grossen Gesteinsmassen auftretenden Diamanten konnten selbstverständlich nicht genügend schnell abgekühlt werden. Das Wärmeleitungsvermögen des Gesteins ist bekanntlich sehr gering, das des Diamanten ebenfalls. Die Geschwindigkeit der Abkühlung ist dem Wärmeleitungsvermögen und der Masse des den Körper in der Zeiteinheit berührenden Kühlmittels proportional. Es musste sich zwischen der Geschwindigkeit des die Gesteine abtrennenden und aufschleudernden Kühlmittels und zwischen der Umwandlungsgeschwindigket des Kohlenstoffs zuletzt ein Gleichgewichtszustand einstellen, wobei die Grösse

des Dimanten eine bestimmte Grenze nicht überschreiten konnte. Die grössten Diamanten, zu denen insbesondere die sogen. Carbonados zu rechnen sind, müssen deshalb ausserhalb des Gesteins abgekühlt worden sein.

Die sehr poröse Oberfläche dieser koksartigen Varietät deutet auf ein schnelles Entweichen der vorher in der geschmolzenen Kohle eingeschlossenen Gase hin. Diese Diamanten findet man deshalb ebenfalls nur lose in der blauen Erde. Die grossen Gesteinsbruchstücke konnten auch bei der besten Abkühlung nicht mehr genügend schnell abgekühlt werden. Die allotropische Form des darin eingeschlossenen Kohlenstoffs ist naturnotwendig Graphit. Bei welcher Temperatur mag die Abkühlung vor sich gegangen sein? Die scharfen, eckigen Gesteinsbruchstücke lassen vermuten, dass die Abkühlung unterhalb des Schmelzpunktes des Gesteins und des Kohlenstoffs erfolgt sein musste. Durch irgend welche Umstände musste bereits vorher das Gestein, vor der eigentlichen Abkühlung zerklüftet gewesen sein, bezw. sich in zerkleinertem Zustande befunden haben. Dies kann durch eine sehr rasche Abkühlung bis über Rotglut und durch die damit verbundene, ungleiche Zusammenziehung des verschiedenartigen Gesteins geschehen sein oder aber, was wahrscheinlicher ist, durch ein schnelles Entweichen der im Gestein eingeschlossenen Gase, hervorgerufen durch eine plötzliche Druckentlastung beim Ausbrechen des Kraters, was der zerstörenden Wirkung einer Pulverexplosion gleichgekommen wäre. Gleichzeitig hatte dieses äusserst rasch erfolgte Entweichen der Gase eine saugende Wirkung auf nicht weit von dem Eruptionsherd befindliche Wasserquellen im Gefolge. Die Wassermengen mussten nun mit enormer Geschwindigkeit durch das zermalmte Gestein hindurchstreichen und dieses bis an den Kraterrand hinauftreiben. Die sehr grosse Nähe der Meere weist an sich schon auf die Thätigkeit des Wassers hin.

Unter der Annahme, dass die Ursprungsstätte des Diamanten viele Tausend Meter unter dem Meeresspiegel liegt, muss schon auf sehr hohe Geschwindigkeit der unter eigenem, konstantem Druck hereinbrechenden Wassermengen geschlossen werden. Der bei einigen Versuchen verwendete Druck von etwa 3000 Atm. würde ja dem Druck einer Wassersäule von ca. 30000 m Höhe gleichkommen.

Bei verschiedenen Versuchen konnte das Auftreten koksartig aussehender Körper beim explosiven Entweichen von Wasserstoff beobachtet werden. Bei einem Gasdrucke von 2300 Atmosphären wurde einmal die Dichtung mit dem Knalle eines Kanonenschusses herausgeschleudert.

Die im Erhitzungsgefäss befindliche, kleine Menge teilweise geschmolzenen kohlenstoffhaltigen Eisens wurde in kleinen, offenen Hohlkugeln erhalten mit einem mehr als fünfzigfachen Volumen der ursprünglichen Eisenmenge, dabei mehrere Stückchen Eisen von porösem koksförmigen Aussehen. Ein kleines, einfach brechendes, durchsichtiges Kügelchen zeigte neben einer sehr starken Lichtbrechung eine wie geätzt aussehende, poröse Oberfläche. Durch diese Versuche konnte somit eine genügende Erklärung für die mutmassliche Entstehung des koksförmigen Diamanten erbracht werden.

Cohen vergleicht die diamantführenden Krater mit den Maaren der Eifel und stellt viele gemeinsame Merkmale zwischen den ersteren und den sogen. Schlammvulkanen fest. Die Versuche bestätigen somit in jeder Hinsicht jene von den Geologen gemachten Beobachtungen betreffend des natürlichen Diamantvorkommens und es können somit letztere wiederum als Kriterium meiner Versuche betrachtet werden. Risse und Gaseinschlüsse in den Diamanten sowohl wie in den sie begleitenden Rubinen u. s. w. finden durch die plötzliche Abkühlung ihre einfache Deutung.

Es unterliegt keinem Zweifel, dass, wie der Kohlenstoff, auch noch andere Körper bei hoher Temperatur unter Druck eine starke Volumverminderung erfahren haben und durch die Thätigkeit wasserschleudernder Vulkane, bezw. durch eine ausserordentlich rasche Abkühlung in der gegenwärtigen Form erhalten wurden. Leider lassen diese Wandlungen sich nicht so einfach wie beim Kohlenstoff verfolgen, dessen eintretende Nichtleitfähigkeit als Kriterium für seine Umwandelbarkeit in Diamant gelten konnte.

Die Verhältnisse gestatteten es mir nicht mehr, die Versuche weiter auszudehnen und so die Nutzanwendung aus den jahrelangen

Versuchen im eigenen und weit mehr noch volkswirtschaftlichen Interesse zu ziehen, und übergebe ich deshalb schon jetzt die Resultate meiner Arbeiten der Oeffentlichkeit, indem ich gleichzeitig die Bitte an die berufenen Vertreter der Wissenschaft richte, meine Angaben im Interesse der Sache zu kontrollieren, wozu ich bereitwilligst meine bisherigen Erfahrungen jederzeit zur Verfügung stellen würde.

(Eingegangen: 24. Februar.)

ÜBER DIE REDUKTIONSWIRKUNG VON BLEI- UND QUECKSILBERKATHODEN IN SCHWEFELSAURER LÖSUNG.

Von *Julius Tafel* und *Karl Schmitz*.

Auf der Naturforscherversammlung in München (1899) hat der Eine von uns in einem Vortrag „Ueber den Verlauf elektrolytischer Reduktionen" mitgeteilt, dass zur Bewirkung einer elektrolytischen Reduktion schwer reduzierbarer, organischer Substanzen in schwefelsaurer Lösung die Wahl ganz bestimmter Kathodenmaterialien notwendig sei, und diese Beobachtung ist etwas später in der Zeitschrift für physikalische Chemie [1]) ausführlicher besprochen worden.

Für die Reduktion des Kaffeïns waren sowohl Blei- als Quecksilberkathoden brauchbar befunden worden, und in der genannten Abhandlung findet sich der Hinweis, dass nach Versuchen, über deren genauere Anordnung später berichtet werden sollte, das Kaffeïn unter gleichen Stromverhältnissen (Stromkonzentration und Stromdichte) an Quecksilber leichter reduziert werde, als an Bleikathoden, dass aber bei der Vergleichung der erhaltenen Zahlen in Rücksicht zu ziehen sei, dass die Form der Apparate eine recht verschiedene war, da die Quecksilberkathode als Horizontalfläche zur Anwendung kam, während zum vergleichenden Versuche mit Blei die in jener Abhandlung beschriebenen Apparate mit vertikaler Kathodenfläche benutzt wurden.

Versuche mit gleich gebauten Apparaten waren schon damals von uns in Angriff genommen worden, aber infolge äusserer Umstände ist bisher ihre Publikation unterblieben. Inzwischen ist eine Arbeit von Walther Löb [2]) erschienen, in welcher derselbe ebenfalls die gute Reduktionswirkung von Quecksilberkathoden hervorhebt, ohne jedoch zahlenmässige Belege für ihre Ueberlegenheit über andere Kathoden zu bringen. Löb hat seine Versuchsanordnung eingehend beschrieben. Wir halten trotzdem die Mitteilung unserer Anordnung nicht für überflüssig, weil sie uns in mancher Beziehung, und speziell für unsere Zwecke, einfacher und handlicher zu sein scheint.

Bei der Konstruktion unserer Apparate haben wir das hauptsächlichste Augenmerk darauf gerichtet, dass die Verteilung der Stromlinien innerhalb der Kathodenflüssigkeit eine möglichst gleichmässige sei, und es ist dies ausschliesslich durch eine symmetrische Form zu erreichen. Die von dem Einen von uns benutzte Form der Bleielektroliseure gestattet, die Symmetrie und gleichmässige Verteilung zu einer fast vollständigen zu machen. Bei Quecksilberkathoden ist diese Vollständigkeit nicht wohl zu erreichen. Immerhin glauben wir, dass unser Apparat der erwähnten Anforderung so gut als irgend möglich genügt. Dagegen haben wir auch hier, wie bei den Bleiapparaten auf mechanisches Rühren verzichtet. Wir halten das letztere in den von uns verwendeten Apparaten für die Reduktion von Kaffeïn, wie überhaupt für die Reduktion schwer reduzierbarer organischer Substanzen in saurer Lösung, solange sich dabei reichlich Wasserstoff entwickelt, für überflüssig und sogar für schädlich, da nach unseren Erfahrungen jede Komplikation des Apparates die unbedingt notwendige Reinhaltung der Kathoden erschwert [1]).

1) **34**, 187.

2) Vortrag auf der VII. Hauptversammlung in Zürich, 1900. Diese Zeitschrift **7**, 300 und 320, ferner Zeitschrift f. physikal. Chemie **34**, 641.

1) In einer Anmerkung der oben citierten Abhandlung in der Zeitschrift für physikalische Chemie sagt dagegen Löb: „Nach meinen Erfahrungen halte ich es nicht für ausgeschlossen, dass auch für Substanzen, wie Kaffeïn u. s. w., eine starke mechanische Rührung die Stromausbeute bei der Reduktion verbessert; denn die kathodische Wasserstoffentwicklung ist eher im stande

Die Apparate.

Die Form der von uns verwendeten Quecksilberapparate zeigt Fig. 93 in halber natürlicher Grösse.

a ist ein Glasbecher von oben 59, unten 55 mm innerer Weite und 65 mm Höhe, derselbe ist Kathodenraum und enthält am Boden eine 1 cm hohe Quecksilberschicht. Mittels eines ringförmigen Gummistopfens mit 32 mm weiter mittlerer Bohrung ist in diesen Glasbecher eine poröse Thonzelle von 35 mm äusserer Weite mit halbkugeligem Boden[1]) luftdicht eingesetzt, so dass ihr Abstand von der Quecksilberfläche $^1/_2$ bis 1 cm beträgt. Der Gummiring hat noch drei Bohrungen, durch die eine geht der Stromzuführungsdraht aus Platin, welcher in eine Glasröhre eingekittet ist, und am unteren, ins Quecksilber reichenden Ende eine Platinscheibe trägt, die beiden anderen Bohrungen tragen ein Thermometer und das Gasableitungsrohr. Die Anode, aus reinem Blei, besteht aus einem halbkugeligen Körper und einem angegossenen Stiel von 6 mm Durchmesser.

Die Bleiapparate, welche zur Vergleichung der Wirkung von Blei- und Quecksilberkathoden dienten, waren analog zusammengestellt. Statt des Glasbechers diente ein etwas niederer Glascylinder, welcher, wie es Fig. 94 zeigt, in eine Bleipfanne von 1 cm Höhe eingekittet war.

Fig. 93.

Die Stromzuführung zur Kathode konnte hier von aussen geschehen. Die übrige Ausrüstung des Apparates war ganz die gleiche, wie bei Verwendung von Quecksilberkathoden.

Fig. 94.

Die Bleikathode wurde direkt vor dem Gebrauch nach der früher[1]) gegebenen Vorschrift „präpariert", d. h. elektrolytisch mit einer Bleisuperoxydschicht überzogen und sorgfältig mit Wasser ausgewaschen. Die Thonzellen standen wieder 0,5 bis 1 cm von der Kathodenoberfläche ab.

— besonders wenn, wie beim Quecksilber, die Kathode horizontal liegt — Verarmungserscheinungen an der Kathode zu unterstützen als zu verhindern."

Eine solche Wirkung der Wasserstoffentwicklung ist ohne weiteres nicht verständlich, und es wäre von Interesse zu erfahren, welche Anhaltspunkte Herr Löb für diese, mit meinen Erfahrungen an Bleikathoden in Widerspruch stehende These hat.

Es sei übrigens darauf hingewiesen, dass selbstverständlich auch bei schwer reduzierbaren Substanzen eine fortwährende Durchmischung der Kathodenflüssigkeit notwendig ist, wenn Verarmungserscheinungen vermieden werden sollen. Es ist also mechanisches Rühren auch hier zweckmässig und wird die Stromausbeute erhöhen, sobald die Wasserstoffentwicklung an der Kathode nicht mehr genügt, die ganze Kathodenflüssigkeit in lebhafter Bewegung zu erhalten. Letzteres wird nicht mehr der Fall sein, wenn die Konzentration der Substanz so gross gewählt wird, dass nur wenig Wasserstoff gasförmig entweicht, die Stromausbeute also ohnehin schon gut ist. Es wird ferner nicht mehr der Fall sein, wenn die Stromkonzentration sehr gering gewählt wird, insbesondere dann, wenn gleichzeitig die Kathodenfläche im Verhältnis zum Volumen der Kathodenflüssigkeit sehr klein ist. Endlich mag die Rührwirkung der Wasserstoffblasen bei unsymmetrischen oder sonst komplizierten Formen des Kathodenraumes beeinträchtigt werden, welche ich daher stets vermieden habe. Tafel.

1) Von C. Desaga in Heidelberg bezogen.

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33** (1900), 2215.

Vergleichung der Reduktion von Kaffeïn an Quecksilber und Blei.

Diese beiden Apparate wurden in gleicher Weise mit Kathoden- und Anodenflüssigkeit beschickt und mit einem Wasserstoffvoltmeter in denselben Stromkreis hintereinander geschaltet. Die Versuchsbedingungen waren folgende:

Kathodenflüssigkeit: 2,5 g Kaffeïn (wasserfrei) mit 50% Schwefelsäure zu 50 ccm gelöst. Anodenflüssigkeit: 50% Schwefelsäure. Kathodenfläche 25 qcm, Stromstärke 3 Ampère, Temperatur 20 bis 21°.

Der Reaktionsverlauf wurde in der früher beschriebenen Weise[1]) durch Vergleichung der im Lauf einer Minute aus den Apparaten entweichenden Wasserstoffvolumina bestimmt und auf Kurven aufgetragen.

Die in drei unter gleichen Bedingungen mit Quecksilber angestellten Versuche zeigten sehr nahe übereinstimmenden Verlauf, die Reduktion setzte mit den Stromausbeuten 84, 84, 85% ein und diese sanken dann stetig. Eine dieser Stromausbeutekurven zeigt Fig. 95*a*.

Weniger gut war die Uebereinstimmung bei den drei Bleiversuchen. Die Stromausbeute setzte hier nicht mit dem maximalen Werte ein, derselbe wurde aber in spätestens 5 Minuten erreicht und betrug 50, 52, 53,5%. Eine dieser Stromausbeutekurven zeigt Fig. 95*b*.

Es hat sich also das früher an ungleich gebauten Apparaten gewonnene Resultat bestätigt, dass die Reduktion des Kaffeïns unter sonst gleichen Verhältnissen an Quecksilberkathoden energischer verläuft, als an Bleikathoden.

An den beiden Kurven der Fig. 95 fällt die grosse Verschiedenheit des ganzen Verlaufs auf. Noch eklatanter wird dieser Unterschied, wenn man durch Kombination dieser „Stromausbeutekurven" mit den früher beschriebenen „Reaktionsgeschwindigkeitskurven" solche für die Abhängigkeit der Stromausbeute von der Kaffeïnkonzentration konstruiert. Es geschieht dies, indem man aus der Reaktionsgeschwindigkeitskurve (Abscisse: Zeit, Ordinate: der pro Minute zur Reduktion verbrauchte Wasserstoff) die von etwa zehn zu zehn Minuten verbrauchte Wasserstoffmenge bestimmt und diese in Bruchteilen der nach Beendigung der Reduktion im ganzen verbrauchten als Abscisse, die in dem betreffenden Moment beobachtete Stromausbeute als Ordinate aufträgt.

Fig. 95.

Man erhält so die Kurven *a* und *b* der Fig. 96, welche als „Konzentrationskurven" bezeichnet werden mögen. Es fällt sofort auf, dass die an Blei beobachtete Reaktionsverlaufskurve in ihrem weitaus grössten Teil eine gerade Linie ist, d. h. also, dass in dem oben beschriebenen Apparat mit flacher Bleikathode die Stromausbeute bei der Reduktion des Kaffeïns in schwefelsaurer Lösung proportional der Konzentration des in der Lösung vorhandenen Kaffeïns ist. Dass dies selbstverständlich nur

1) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **33** (1900), 2216.

40*

bis zu einer gewissen Höhe der Konzentration gültig sein kann, erhellt daraus, dass ja die Stromausbeute im besten Falle 100 beträgt. Zwischen den Kaffeïnkonzentrationen 5 und 45 g im Liter, entsprechend den Stromausbeuten 7 bis 54 % der Kurve Fig. 96 *b* scheint aber diese Proportionalität eine sehr genaue zu sein, denn ganz das gleiche Bild einer im Hauptteil geraden Linie bieten auch die Konzentrationskurven der beiden anderen, mit der horizontalen Bleikathode angestellten Reduktionsversuche. Dass die Kurve Fig. 96 *b* im untersten Teil wieder etwas von der geraden Linie abweicht, mag auf Versuchsfehlern beruhen. Dieser Teil entspricht ja dem Ende der Reduktionsoperation und hier werden die Beoachtungsfehler ziemlich beträchtlich.

Fig. 96.

Ein ganz anderes Bild bieten die an der Quecksilberkathode ausgeführten Reduktionen, hier steigt die Stromausbeute auch bei kleinen Kaffeïnkonzentrationen langsamer, als die Konzentration.

Dieses durchaus abweichende Verhalten von Quecksilber- und Bleikathoden tritt auch sehr überraschend hervor, wenn man die gleichen Versuche in den gleichen Apparaten ausführt, aber von vornherein die Kaffeïnkonzentration nur halb so gross nimmt.

Es wurden wieder beide Apparate im gleichen Stromkreise benutzt und beide mit 50 ccm einer Lösung, enthaltend 1,25 g Kaffeïn in 50 prozentiger Schwefelsäure beschickt. Die maximale Stromausbeute an der Bleikathode betrug 28,5 %, also wenigstens ungefähr die Hälfte der bei Anwendung von 2,5 g Kaffeïn erhaltenen und die aus dem Versuch konstruierte Konzentrationskurve — Fig. 97 *b* — fällt fast vollkommen mit der ersten Hälfte der Kurve, Fig. 96 *b*, zusammen. Ganz anders beim Quecksilber; hier setzte die Reduktion mit 82 % Stromausbeute ein (bei 2,5 g Kaffeïn 85 %) und die Konzentrationskurve (Fig. 97 *a*) ist wiederum in keinem Teil eine vollkommen gerade Linie.

Worauf diese eigentümliche Verschiedenheit im Verhalten von Blei- und Quecksilberkathoden zurückzuführen ist, soll in einer späteren Publikation an Hand eines umfassenderen Versuchsmaterials erörtert werden.

Fig. 97.

Vergleichung des Reduktionsverlaufs an horizontalen und vertikalen Bleikathoden.

Nach dem Vorstehenden bot es ein gewisses Interesse, die früher [1] mit vertikalen cylindrischen Bleikathoden gewonnenen Bilder der Reduktion des Kaffeïns mit den neuerdings an horizontalen Kathoden gewonnenen zu vergleichen. Wir haben daher von den sämtlichen früheren Versuchen die Konzentrationskurven gezeichnet. Da jedoch dieser Versuche mit höheren Kaffeïnkonzentrationen ausgeführt waren, als die oben beschriebenen, haben wir ausserdem in den früher benutzten Apparaten eine Reihe neuer Versuche mit kleinerer Kaffeïnkonzentration angestellt.

1) Kathode III. Vergl. Zeitschr. f. physikal. Chemie. **34**, 203.

Bei einer Anfangskonzentration des Kaffeïns von 50 g im Liter fanden wir unter Verwendung von 20 ccm Kathodenflüssigkeit, einer 10 mm dicken präparierten Bleielektrode und einer Zelle von 30 mm lichter Weite, ferner einer Stromstärke von 1,2 Ampère, also Bedingungen, welche ganz denen von Fig. 95 u. 96 entsprechen, in sechs Versuchen Konzentrationskurven, welche mit Ausnahme einer einzigen im unteren Teil sehr annähernd gerade Linien darstellen. Bei diesem einen Versuch war, wie sich beim Auseinandernehmen des Apparates zeigte, die Elektrode beim Einsetzen in die Zelle ziemlich stark verbogen worden, so dass also der Kathodenraum nicht mehr symmetrisch gebaut war[1]).

In diesem Fall wurde eine fast genau kreisförmig gekrümmte, nach oben konvexe Konzentrationskurve erhalten.

Die übrigen sechs Kurven sind ebenfalls nicht vollkommen übereinstimmend ausgefallen. Drei derselben sind in ihrem ganzen Verlauf fast genau geradlinig, bei den übrigen reicht die genaue Proportionalität zwischen Konzentration und Stromausbeute nur bis etwa zur Konzentration 25, bezw. 30 g im Liter. Als Beispiel einer solchen Kurve diene Fig. 98, in welcher die Fortsetzung des geradlinigen Teils durch eine punktierte Linie angedeutet ist.

Man darf — nach dem Ausfall des erwähnten siebenten, erwiesenermaassen fehlerhaft inscenierten Versuchs — vielleicht annehmen, dass auch in den letzteren Fällen die Abweichungen von der genauen Proportionalität zwischen Kaffeïnkonzentration und Stromausbeute auf einen nicht ganz symmetrischen Bau des Apparates und damit verbundene abnorme Strömungsverhältnisse zurückzuführen seien.

Anderseits muss aber hervorgehoben werden, dass die sämtlichen früher mit einer Anfangskonzentration des Kaffeïns von 100 g im Liter angestellten Versuche auch bei sehr sorgfältiger Durchführung (z. B. unter Anwendung grösserer Apparate[2])) Konzentrationskurven ergaben, welche zwar in ihrer ersten Hälfte sehr nahe mit Fig. 98 zusammenfallen, aber schon in ihrem untersten Teil eine leichte, nach oben konvexe Krümmung zeigen und zumeist sehr annähernd in ihrem ganzen Verlauf Kreislinien vorstellen.

Die Stromausbeute bei der Kaffeïnkonzentration 25 ergab sich in den oben erwähnten sieben Versuchen (Anfangskonzentration 50) mit vertikaler Bleielektrode im Mittel zu 37%, in vier bei gleicher Temperatur und gleichen Stromverhältnissen, aber mit der Anfangskonzentration 100 angestellten Versuchen ebenfalls zu 37%, bei den oben erwähnten Versuchen mit horizontaler Bleikathode aber im Mittel zu 29%.

Für die geradlinig verlaufenden Konzentrationskurven ergab sich der Quotient

$$\frac{\text{Stromausbeute in Prozent}}{\text{Konzentration (Gramm im Liter)}}$$

bei den Versuchen mit vertikaler Kathode im

50
50
% Stromausbeute
a
10 g im Liter 50

Fig. 98.

Mittel zu 1,48, bei denen mit horizontaler Kathode im Mittel zu 1,16.

Es ist also nicht zu verkennen, dass die Reduktionswirkung an der horizontalen Elektrode im ganzen eine etwas weniger energische ist, als an der vertikalen, was ohne Zweifel mit der Verschiedenheit der Strömungsverhältnisse in den ja ganz verschieden geformten Kathodenräumen zusammenhängt. Die Einfachheit der an horizontaler Bleikathode gefundenen Konzentrationskurven lässt trotzdem die neuen Apparate als besonders geeignet zur Vergleichung der Reduktionswirkung bei verschiedenen Substanzen erscheinen.

Amalgamierte Bleielektroden.

Anschliessend an die bisher beschriebenen Versuche haben wir die Reduktion des Kaffeïns auch an einer amalgamierten horizontalen Bleikathode untersucht. Das Amalgamieren geschah

1) Vergl. ebenda S. 204.

2) Vergl. die Versuche: Zeitschr. f. physik. Chemie **34**, 226.

dabei durch sorgfältiges Einreiben mit Quecksilber unter Zusatz von etwas Mercurinitratlösung. Die Versuchsbedingungen waren im übrigen denen der Fig. 95 entsprechend. Wir fanden bei einer Anfangskonzentration von 50 g Kaffeïn im Liter die höchste Stromausbeute in zwei Versuchen zu 70 % und zu 80 %. Die Reduktion verlief also zu Beginn energischer, als an der nicht amalgamierten Bleikathode (etwa 60 %).

Dieses Resultat stand in einem entschiedenen Widerspruch mit dem, was früher über den Einfluss des Quecksilbers auf die Reduktion des Kaffeïns an Bleikathoden mitgeteilt worden ist[1]), und dieser Widerspruch blieb auch bestehen, als wir den Versuch mit einer in gleicher Weise amalgamierten vertikalen Bleikathode im früher verwendeten Apparat ausführten. Wir erhielten eine anfängliche Stromausbeute von 75 %, statt der mit präparierten Bleikathoden unter den gleichen Umständen erhaltenen 65 %, also wieder eine gewisse Erhöhung, statt der früher beobachteten Erniedrigung. Wir haben daher die früheren Versuche wiederholt, aber ihr Resultat bestätigt gefunden.

An einer elektrolytisch amalgamierten[2]) vertikalen Bleikathode fanden wir die anfängliche Stromausbeute zu 50 %, also geringer, als an der präparierten Bleikathode (65 %) und eine in normalem Gange befindliche Reduktion von Kaffeïn an einer präparierten Bleikathode wurde, sowohl auf Zusatz von etwas Quecksilberchloridlösung als auf Zugabe von Quecksilbersulfatlösung erheblich herabgedrückt. Es ergiebt sich also das Resultat, dass schwach amalgamierte Bleielektroden das Kaffeïn schlechter reduzieren, als reine Bleielektroden, stark amalgamierte aber besser.

Uebrigens verschlechtert sich die gute Wirkung einer stark amalgamierten Bleielektrode während der Reduktionsoperation sehr beträchtlich, wie man sofort erkennt, wenn man aus den Ergebnissen der oben erwähnten Versuche mit kräftig amalgamierten, flachen Bleikathoden die „Konzentrationskurven“ konstruiert. Eine dieser Kurven stellt Fig. 96*c* dar. Sie ist nach oben konkav gekrümmt. Die Vergleichung mit der Fig. 96*a* und *b* (Quecksilberelektrode und präparierte Bleielektrode unter den gleichen Bedingungen) zeigt, dass die Reduktionswirkung im ersten Moment gleich der an reinem Quecksilber ist, aber sie fällt rasch, so dass bald bei einer bestimmten Kaffeïnkonzentration die Wirkung weit näher der des präparierten Bleies, als der des Quecksilbers steht. Ein ganz analoges Bild bietet die Konzentrationskurve aus dem zweiten mit stark amalgamierter Kathode in gleicher Weise angestellten Versuch, Fig. 96*d*, aber hier begann die Reduktion, wie schon oben erwähnt, nur mit einer Stromausbeute von 70 %, und schon bald nach Beginn sank die letztere für eine bestimmte Kaffeïnkonzentration unter den am präparierten Blei beobachteten Wert.

Es ist anzunehmen, dass diese Verschiedenheiten in der anfänglichen Stromausbeute und der eigentümliche Verlauf der Reduktionen an amalgamiertem Blei von einer Verschiedenheit der Konzentration des Bleiamalgams an der Oberfläche der Kathode und einer Aenderung derselben während der Operation herrühren.

Reduktion des Kaffeïns an Kathoden von Zinnamalgam.

Im Anschluss an die soeben beschriebenen Versuche mit amalgamiertem Blei haben wir solche mit Zinnamalgam ausgeführt, in der Absicht, einen ungefähren Anhaltspunkt für die Abhängigkeit der Wirksamkeit eines Amalgams von seiner Konzentration zu gewinnen.

Die Versuche wurden in dem Apparat Fig. 93 mit einer Kaffeïnlösung in 50 prozentiger Schwefelsäure von der Konzentration 50 g im Liter ausgeführt, unter den Bedingungen, wie sie oben für die Versuche mit Quecksilber beschrieben sind.

Das Amalgam wurde durch Lösen von englischem Zinn in heissem, reinem Quecksilber und Erkaltenlassen unter kräftigem Umrühren hergestellt.

Die Resultate sind in Fig. 99 durch die erhaltenen Stromausbeutekurven verbildlicht, und zwar zeigt die Kurve *a* den Verlauf an reinem Quecksilber, die übrigen Kurven den Verlauf für die Amalgame mit folgenden Prozentgehalten

1) Zeitschr. f. physikal. Chemie **34** (1900) 216.

2) Nach der elektrolytischen Amalgamierung wurde das abgeschiedene Quecksilber auf der Elektrode verrieben.

an Zinn: *b* 0,25%; *c* 0,5%; *d* 1%; *e* 1,5%; *f* 5%; *g* 10%; *h* 25%.

Der Reaktionsverlauf ist in den meisten Fällen nicht sehr regelmässig, aber es tritt unverkennbar hervor, dass bis zu einem Gehalt des Quecksilbers an Zinn von ungefähr 1% die Wirksamkeit der Elektrode sehr rasch abnimmt, das Minimum der Wirksamkeit etwa mit 1,5% Zinn erreicht wird und ein weiterer Zinnzusatz die Wirksamkeit wieder etwas hebt.

Es darf übrigens nicht unerwähnt bleiben, dass die höherprozentigen Amalgame des Zinns sich leicht entmischen, so dass man aus ihnen durch Abpressen meist ein etwa 25 prozentiges Amalgam gewinnen kann, das leichter ist, als

Fig. 99.

Quecksilber. Es mag daher sein, dass die geringen Unterschiede in der Wirksamkeit zwischen 1,5 und 10 prozentigem Amalgam in der Hauptsache daher rühren, dass sich an der Oberfläche in jedem Fall ein etwa 25 prozentiges Amalgam ansammelt.

Reduktion von Aceton und Kampher an Quecksilber- und Bleikathoden.

Durch die in den ersten Abschnitten beschriebenen Versuche darf als sicher festgestellt gelten, dass präparierte Bleikathoden in ihrer Reduktionswirkung auf eine schwefelsaure Lösung von Kaffeïn von Quecksilberkathoden insofern übertroffen werden, als die Stromausbeute unter sonst gleichen Bedingungen an letzteren eine wesentlich höhere ist, als an ersteren. Aber das Produkt der Reduktion des Kaffeïns ist, wenigstens unter den bisher angewendeten Bedingungen, das gleiche Desoxykaffeïn, ob man mit Quecksilber- oder Bleielektroden arbeitet.

Wenn man die bessere kathodische Reduktionswirkung einer Erschwerung der Bildung gasförmigen Wasserstoffs an der betreffenden Kathode zuschreibt[1]), so ist zu erwarten, dass sich chemische Stoffe finden lassen werden, für welche die an einer Bleikathode mögliche Höhe der Polarisation (Wert der erreichbaren Potentialdifferenz an der Kathodengrenzschicht) nicht mehr zur Reduktion hinreicht, wohl aber die an einer Quecksilberkathode.

Weiter durften Fälle erwartet werden, in welchen die elektrolytische Reduktion an einer Quecksilberkathode weiter gehe, also zu anderen Reduktionsprodukten führe, als an einer Bleikathode.

In ganz reiner Form haben wir bisher solche Fälle nicht verifizieren können, wohl aber entsprechen annähernd der ersteren Erwartung die Reduktion des Kamphers, der zweiten die Reduktion des Acetons in saurer Lösung.

Die elektrolytische Reduktion der einfachen Ketone ist inzwischen von E. Merck[2]) und von Karl Elbs[3]) bearbeitet worden. Das Mercksche Patent erstrekt sich nur auf Aceton, und dieses wurde in schwefelsaurer Lösung mit Blei- oder Kohlenkathoden reduziert, wobei neben Isopropylalkohol Pinakon gewonnen wurde. Elbs verwendete ausschliesslich Bleikathoden und erhielt, wenn in schwefelsaurer Lösung gearbeitet wurde, in allen Fällen Gemenge von Pinakonen und Alkoholen. Kampher erwähnt Elbs an der citierten Stelle nicht.

Nach unseren Beobachtungen, welche zum grossen Teil vor der Publikation der citierten Arbeiten gemacht worden sind, lässt sich Kampher in saurer Lösung an Bleielektroden überhaupt nicht mit befriedigendem Erfolg reduzieren. Dagegen gelingt die Reduktion an Quecksilberelektroden und führt in der Hauptsache zum Borneol.

Aber auch die Reduktion des Acetons verläuft nach unseren Erfahrungen in schwefelsaurer Lösung an Bleielektroden äusserst träge, desto

1) Zeitschr. f. physikal. Chemie **34**, 199.

2) D.-R.-P. Nr. 113719.

3) Diese Zeitschrift **7**, 644 (Vortr. auf der VIII. Hauptversammlung in Freiburg i. B.)

träger, je konzentrierter die Schwefelsäure gewählt wird. An Quecksilberelektroden geht die Reduktion, wie beim Kaffeïn, unter gleichen Versuchsbedingungen rascher von statten, aber ausserdem geht sie auch weiter, insofern nämlich sämtliches Aceton glatt in Isopropylalkohol verwandelt wird und keine nennenswerte Mengen von Pinakon entstehen.

Aceton.

Die Reduktion wurde in dem oben beschriebenen, geschlossenen Apparat (Fig. 93) unter sorgfältiger Kühlung mit Eiswasser ausgeführt. Kathodenflüssigkeit: 10 g Aceton mit 40 prozentiger Schwefelsäure zu 50 ccm gelöst; Anodenflüssigkeit: 10 prozentige Schwefelsäure; Stromstärke 4 Ampère; Kathodenfläche 25 qcm, Temperatur 15^0. Anfängliche Stromausbeute 60 %. Nach 5 Stunden wurde kein Wasserstoff mehr verbraucht. Der gesamte Wasserstoffverbrauch [1]) betrug 3380, während die Bildung von Isopropylalkohol für 10 g Aceton 3854 ccm verlangt. Der Verlust ist zweifellos der Flüchtigkeit des Acetons zuzuschreiben, welches zum Teil mit dem Wasserstoff entwichen ist.

Die farblose, klare Kathodenflüssigkeit wurde unter guter Kühlung mit festem Kali neutralisiert, dann mit überschüssigem Kaliumkarbonat versetzt und das Ganze im kochenden Wasserbade erhitzt. Es destillierten 13 g einer wasserhellen Flüssigkeit, welche bei nochmaliger Destillation 10,3 g eines zwischen 80^0 und 81^0 siedenden Destillates lieferte.

1. Vergl. Berichte d. Deutsch. chem. Ges. **33** (1900).

Reduktion von Kampher.

Die Unlöslichkeit des Kamphers in Wasser und verdünnten wässrigen Säuren macht einen Zusatz von Alkohol oder Essigsäure zur Kathodenflüssigkeit notwendig.

Ein Versuch im vorhin erwähnten Apparat wurde mit 5 g Kampher ausgeführt, welche mit 33 g 75 prozentiger Schwefelsäure übergossen und durch Auffüllen mit Alkohol auf 50 ccm in Lösung gebracht wurden. Anodenflüssigkeit: 75 prozentige Schwefelsäure; Anode: Blei; Stromstärke 3 Ampère; Kathodenfläche: 25 qcm. Die Temperatur wurde durch Eiskühlung auf 20^0 bis 23^0 gehalten.

Die Klemmenspannung war infolge des geringen Leitvermögens des Elektrolyten sehr hoch, zu Beginn 14,5 Volt, fiel aber rasch auf 11 Volt und dann langsam bis auf 7,3 Volt. Die maximale Stromausbeute betrug 38 %, nach 5 Stunden wurde kein Wasserstoff mehr verbraucht. Gesamtverbrauch auf 10 g Substanz berechnet, 1300 ccm, während die Bildung von Borneol 1470 ccm verlangt.

Die mit einer grauen, öligen Schicht bedeckte Kathodenflüssigkeit wurde mit Wasser verdünnt und die ausgeschiedene, teilweise krystallisierte Masse mit Aether aufgenommen. Aus dem Aetherextrakt wurde durch Krystallisation aus Ligroïn reines Borneol vom Schmelzpunkt 204^0 bis 205^0 in einer Menge von etwa 45 % der theoretisch möglichen abgeschieden.

Die Analyse ergab: C 78,2, H 12,1. Berechnet für $C_{10}H_{18}O$, C 77,9 g, H 11,7.

Würzburg, 12. März 1902.

(Eingegangen: 24. März.)

REPERTORIUM.

LEITFÄHIGKEIT.

Ueber den Temperatureinfluss auf das elektrische Leitvermögen von Lösungen, insbesondere auf die Beweglichkeit der einzelnen Ionen im Wasser. F. Kohlrausch (Ber. d. Königl. preuss. Akad. d. Wissensch. zu Berlin 42, 1026—1033 [1901]). Zu den für die Elektrolyse fundamentalen Grössen gehören die Temperaturkoëffizienten der Ionenreibung im Wasser. Verf. hat bei der Verarbeitung der von Déguisne (Dissertation, Strassburg 1895) ausgeführten sorgfältigen Messungen über „die Temperaturkoëffizienten des Leitvermögens sehr verdünnter wässeriger Lösungen“ zwischen diesen Grössen interessante gegenseitige Beziehungen entdeckt.

1. Aufstellung der ersten und zweiten Temperaturkoëffizienten unendlich verdünnter wässeriger Lösungen. — Déguisne hat in dem Ausdrucke

$$\varkappa_t = \varkappa_{18}\,[1 + \alpha\,(t - 18) + \beta\,(t - 18)^2],$$

welcher das Leitvermögen $\varkappa_t$ bei der Temperatur t sehr nahe wiedergiebt, für Lösungen von 0,0001, 0,001, 0,01 und meistens noch von 0,05 g-Aequ/Liter mittels Beobachtungen bei 2, 10, 18, 26 und 34^0 die Koëffizienten α und β bestimmt.

Hieraus leitet Verf. zunächst Grenzwerte für unendliche Verdünnung ab, wobei die Leitfähigkeit des von Déguisne benutzten Wassers in Abrechnung gebracht wird. Es ergaben sich folgende nach der Grösse von α geordneten Grenzwerte für unendliche Verdünnung; die Fluoride von Kalium und Natrium, sowie Strontiumsulfat, Natriumacetat und Bleinitrat sind nach eigener gelegentlicher Beobachtung des Verf. hinzugefügt. Ueber die berechneten Werte von β vergl. § 2.

Tabelle 1.

	α	β	
		beob.	ber.
HNO_3	0,0163	— 0,000016	— 018
HCl	164	— 015	— 017
H_2SO_4	165	— 016	— 016
H_3PO_4	169	— 001	— 008
KOH	190	+ 032	+ 026
KNO_3	210	+ 062	+ 058
KJ	212	058	062
$AgNO_3$	216	067	068
KCl	217	067	070
NH_4Cl	219	068	073
$NaNO_3$	220	075	075
BaN_2O_6	220	075	075
(KF)	222	079	078
K_2SO_4	222	077	078
(PbN_2O_6)	224	078	081
$BaCl_2$	225	083	083
$NaCl$	226	084	084
$(SrSO_4)$	228	084	088
Na_2SO_4	233	097	096
$MgSO_4$	238	095	104
$NaHC_4H_4O_4$	241	109	109
(NaF)	242	102	111
$(NaC_2H_3O_2)$	242	110	111
$NaC_5H_9O_2$	243	111	112
Na_2CO_3	0,0262	+ 0,000151	143

2. β als Funktion von α. — Aus den geordneten Zahlen tritt eine merkwürdige Beziehung hervor: mit wachsendem α steigt auch der absolute Wert von β, bei den Säuren negativ beginnend, stetig und merklich gleichmässig an. Innerhalb der Versuchsfehler (vergl. die Spalte „β berechnet") lässt sich die Abhängigkeit ausdrücken als

$$(1) \qquad \beta = 0{,}0163\ (\alpha - 0{,}0174).$$

Aus der Formel würde sich ergeben, dass einem Elektrolyt, der (bei 18^0) den Temperaturkoëffizienten 0,0174 besitzt, ein gleichmässiges Wachstum seines Leitvermögens zukommen muss; $0{,}0174 = 1/57{,}5$ würde den normalen auf das Leitvermögen bei 18^0 bezogenen Koëffizienten darstellen. Es wird also der Temperatureinfluss auf das Leitvermögen dissociierter Elektrolyte, der zunächst mit je zwei Konstanten α und β auftrat, in Wirklichkeit durch eine einzige bestimmt.

In der Formel 1 sind nun die beiden auftretenden Konstanten 0,0163 und 0,0174 nicht sehr verschieden; man erzielt eine genäherte Uebereinstimmung (freilich mit einem $1\frac{1}{2}$ mal so grossen mittleren Fehler), wenn man statt

$$\beta = 0{,}0163\ (\alpha - 0{,}0174)$$

schreibt $\beta = 0{,}0177\ (\alpha - 0{,}0177)$.

Wären die Konstanten gleich, so würden die Temperaturkurven aller Leitvermögen verdünnter Lösungen, über 0^0 hinaus rückwärts verlängert, bei -39^0 auf der Abscissenaxe konvergieren; alle Leitvermögen würden bei -39^0 aufhören. Die Formel 1 selbst liefert, auf die wirklich vorkommenden Temperaturkoëffizienten angewandt, das Leitvermögen Null bei Temperaturen, die hiervon um weniger als $\pm 2^0$ abweichen. Unter Berücksichtigung dessen, dass die beobachteten Zahlen wegen der unvermeidlichen Beobachtungsfehler nur angenähert richtig sein können, erscheint die Annahme, dass die Kurven nach einem bestimmten Punkte auf der Nullaxe rückwärts konvergieren, nicht unmöglich, und es wird, um ihre Richtigkeit zu prüfen, angezeigt sein, das Leitvermögen in überkälteten Lösungen möglichst weit unter 0^0 zu verfolgen.

Die Ursache einer solchen kritischen Temperatur für das Leitvermögen aller verdünnten wässerigen Lösungen wäre zweifellos im Lösungsmittel zu suchen. Darauf deutet auch der Umstand hin, dass die Temperaturkoëffizienten der verschiedenen Salze nicht sehr verschieden unter sich und von dem Temperaturkoëffizienten der mechanischen Reibung des Wassers sind. Das Aufhören der Ionenbeweglichkeit bei einer niederen Temperatur kann daher bedeuten, dass die innere Beweglichkeit des Wassers selbst bei dieser Temperatur aufhört, die dann eine von der Krystallisation unabhängig bestehende untere Grenze seines flüssigen Zustandes darstellen würde. Die über die Reibungskonstante η des Wassers vorliegenden Beobachtungen lassen sich in der That durch den Ausdruck $\eta = 2{,}989\ (t + 38{,}5)^{-1{,}40}$ C. G. S. befriedigend darstellen.

Unvollkommen dissociierte Lösungen. Die genauere Anwendbarkeit der zwischen α und β aufgestellten Beziehung beschränkt sich auf Lösungen von ziemlich vollkommener Dissociation. Eine Annäherung aber zeigen auch unvollkommen dissociierte Lösungen. Die folgenden Beispiele beziehen sich, wo nichts anderes bemerkt ist, auf fünfprozentige Lösungen.

Bemerkenswert ist die Annäherung bei den ungewöhnlich kleinen, bezw. grossen Werten zu $KHSO_4$ und der starken, der Formel $H_2SO_4 + H_2O$ entsprechenden Schwefelsäure, sowie besonders auch beim Wasser (Beobachtungen von Kohlrausch bei 18^0 und an Wasser der Leitfähigkeit 10^{-6} Ohm^{-1} cm^{-1}). Auch mit ihrem Uebergange von negativen zu positiven Werten von β bietet die Schwefelsäure ein charakteristisches Beispiel.

Tabelle 2.

		α	β beob.	β ber.
$KHSO_4$	5 %	0,0095	— 0,000119	— 129
HNO_3	6,2	149	— 030	— 042
H_2SO_4	5	125	— 052	— 080
	15	139	— 042	— 057
	25	156	— 030	— 030
	50	191	+ 019	+ 028
	84,5	345	+ 297	+ 280
$NaOH$	2,6	194	+ 006	+ 032
NH_4Cl	5	195	+ 044	+ 033
KCl		197	047	037
$BaCl_2$		209	058	056
$NaCl$		212	066	061
BaN_2O_6		229	070	089
Na_2SO_4		234	045	097
„Wasser"		254	+ 130	+ 130

3. Die Temperaturkoëffizienten der einzelnen Ionenbeweglichkeiten im Wasser. — Um von den ganzen Elektrolyten zu den Ionen zu gelangen, müsste man ausser den Ionenbeweglichkeiten bei einer Temperatur noch für einen Elektrolyten wenigstens den Temperaturkoëffizienten der Ueberführungszahl eines Elektrolyten kennen. Die vorliegenden Messungen sind aber für diese Berechnungen nicht genau genug. Verf. nimmt die wahrscheinliche Annahme zu Hilfe, dass der zweite Temperaturkoëffizient β der Ionen der für die ganzen Elektrolyte nachgewiesenen, durch die obige Formel dargestellten Beziehung zum ersten folgt.

Tabelle 3 enthält ausser den zur Ableitung benutzten Ionenbeweglichkeiten l_{18} bei 18° die hier zum ersten Male aufgestellten Koëffizienten α und β der quadratischen Temperaturformel zu den einzelnen Ionen nach ihrer Grösse angeordnet.

Tabelle 3.
Die einzelnen Ionen.

	l_{18}	α	β
H	318	0,0154	— 0,000033
OH	174	179	+ 008
* NO_3	61,8	203	+ 047
J	66,4	206	052
ClO_3	57	207	054
* Cl	65,4	215	067
Rb	67,9	217	069
* K	64,7	220	075
NH_4	63,7	223	079
$^1/_2\,SO_4$	69	226	084
Ag	54,7	231	093
$^1/_2\,Sr$	53	231	093
F	45,5	232	094
* JO_3	33,9	233	096
$C_2H_3O_2$	34	236	101
$^1/_2\,Ba$	57	239	106
$^1/_2\,Cu$	49	240	107
$^1/_2\,Pb$	61,5	244	114
* Na	43,5	245	116
* $^1/_2\,Mg$	46,0	255	132
$^1/_2\,Zn$	46	256	133
* Li	33,4	261	142
$^1/_2\,CO_3$	70	269	155

Die Werte für l_{18} der mit * bezeichneten Ionen ist ziemlich sicher, die der anderen weniger. Pb ist aus dem Nitrat gewonnen, und vielleicht zu gross, weil Hydrolyse vorhanden gewesen sein kann.

4. Prüfung von Tabelle 3 an der Erfahrung — Dieselbe geschah dadurch, dass aus den in Tabelle 3 enthaltenen α- und β-Werten dieselben für die Elektrolyte rückwärts

Tabelle 4.
Temperaturkoëffizienten der Elektrolyte.

	α_{18} [1])	Δ	β	Δ
$RbCl$ [2])	0,0216			
KCl	218	0	+ 0,000067	+ 4
$NaCl$	227	0	+ 084	+ 2
$LiCl$	232	— 1		
NH_4Cl	219	0	+ 068	+ 5
$BaCl_2$	227	— 1	+ 083	+ 3
$MgCl_2$	232	— 1		
$ZnCl_2$	234	— 3		
HCl	165	0	— 015	— 1
KJ	213		+ 058	+ 5
KNO_3	211	— 1	+ 062	— 1
$NaNO_3$	220	0	+ 077	— 2
$LiNO_3$	224	0		
$AgNO_3$	216	0	+ 067	+ 1
BaN_2O_6	221	— 1	+ 076	— 1
PbN_2O_6	224		+ 078	+ 2
HNO_3	163	— 1	— 016	— 4
$KClO_3$	214			
KJO_3	224	0		
$NaJO_3$	240	0		
$LiJO_3$	247	0		
KF	222	+ 3	+ 079	+ 4
NaF	242	— 4	+ 102	+ 3
$KC_2H_3O_2$	224	+ 1		
$NaC_2H_3O_2$	242	— 1	+ 110	— 1
K_2SO_4	223	0	+ 077	+ 3
Na_2SO_4	234	— 1	+ 097	— 1
Li_2SO_4	236	+ 2		
$BaSO_4$	234	— 2		
$SrSO_4$	228		+ 090	— 2
$MgSO_4$	238	0	+ 095	+ 9
$ZnSO_4$	237	+ 1		
$CuSO_4$	232			
H_2SO_4	165	+ 2	— 016	+ 4
Na_2CO_3	260		+ 151	— 11
KOH	0,0190		+ 032	— 6

1) Diese mit α_{18} überschriebenen Zahlen unterscheiden sich teilweise um kleine Beträge von den α der Tabelle 1. Es sind nämlich zur Berechnung der Koëffizienten der einzelnen Ionen nicht die von Herrn Déguisne aufgestellten α, sondern die von ihm in besonderer Tabelle zusammengestellten, direkt aus den Beobachtungen bei 10° und 26° abgeleiteten Werte $\alpha_{18} = \frac{1}{\varkappa_{18}} \frac{\varkappa_{26} - \varkappa_{10}}{16}$ benutzt, natürlich wegen des Wassers so korrigiert, wie oben in § 1 angegeben wurde. — $RbCl$, $LiCl$, $MgCl_2$, $ZnCl_2$, $LiNO_3$, $KClO_3$, $BaSO_4$, $SrSO_4$, $ZnSO_4$, $CuSO_4$, ferner die Fluoride, Jodate und Acetate sind aus Beobachtungen von Kohlrausch zumeist an 0,01-normalen Lösungen abgeleitet. $BaSO_4$ ist selbstverständlich nur als Beispiel dafür eingefügt, dass man selbst an so verdünnten Lösungen genäherte Bestimmungen ausführen kann.

2) Da die Ionen Rb, Cu, J, ClO_3, CO_3 und OH je nur einmal vorkommen, so stimmen Beobachtung und Rechnung für α von selbst.

berechnet wurden (Mittelwertnahme) und diese mit den durch den Versuch bekannten Werten verglichen wurden.

Tabelle 4 giebt die aus Versuchen bekannten ersten und zweiten Temperaturkoëffizienten des Leitvermögens verdünnter Elektrolyte und daneben die Differenzen Δ, welche zu den letzten Dezimalen hinzugefügt werden müssen, um die Koëffizienten zu erhalten, die sich aus Tabelle 3 berechnen. Die Uebereinstimmung ist überraschend gut; grössere Differenzen betreffen nur Körper, die nach Beobachtungsmaterial oder Dissociationszustand verdächtig sind.

Eine weitere, an den Ueberführungszahlen vorgenommene Prüfung gab naturgemäss grössere Differenzen zwischen Beobachtung und Berechnung, doch liegen dieselben innerhalb der Beobachtungsfehler, die bekanntlich bei den Ueberführungsmessungen sehr gross sind.

5. Grössenbeziehung zwischen den Beweglichkeiten der Ionen und ihren Temperaturkoëffizienten. — In Tabelle 3 waren die Ionen nach steigendem α geordnet. Im grossen und ganzen ordnen sie sich dadurch von selbst nach abnehmenden Beweglichkeiten, freilich, auch ausser den nicht sicheren CO_3 und Pb, mit groben Abweichungen, welche besonders die negativen Ionen betreffen. Beachtenswert ist hierbei die ausgezeichnete Gesetzmässigkeit der Ordnung bei allen einwertigen positiven Ionen H, Rb, K, NH_4, Ag, Na, Li, die in graphischer Darstellung von l und α auf einer ganz regelmässigen Kurve liegen. Um dies zu zeigen, wurde α nach der Formel berechnet

$$\alpha - 0{,}0065 = 0{,}0683 \cdot \left(\frac{1}{l}\right)^{0{,}3545}.$$

	Li	Na	Ag	NH_4	K	Rb	H
$l =$	33,4	43,5	54,7	63,7	64,7	67,8	318
α beob. = 0,0	261	245	231	223	220	217	154
α ber. = 0,0	262	244	230	222	221	218	154

Auch Cl und OH reihen sich genähert ein, die übrigen Anionen und die mehrwertigen Metalle freilich weichen zumeist erheblich stärker ab, als die Unsicherheit der Bestimmung beträgt.

Dass die obige Uebereinstimmung innerhalb der Fehlergrenzen, die sich an allen vorliegenden Körpern einer bestimmten einfachen Gattung zeigt, auf einem Zufall beruhe, ist unwahrscheinlich. Nimmt man sie an, so entsteht für diese Ionen das einfache Resultat, dass ihre elektrolytische Beweglichkeit im Wasser durch eine einzige Konstante, nämlich durch ihre Beweglichkeit bei einer bestimmten Temperatur, z. B. 18°, gegeben ist. Denn der erste Koëffizient des Temperatureinflusses wird durch diese Konstante bestimmt, und wie im § 2 gezeigt wurde, ist der zweite Koëffizient aus dem ersten abzuleiten. H. D.

Durchlässigkeit flüssiger Leiter für Hertzsche Wellen. C. Nordmann (Comptes rendus **134**, 417—420 [1902]). Verf. hat im vorigen Jahre gefunden, dass die Durchlässigkeit für Hertzsche Wellen, gemessen durch die Dicke der Flüssigkeitsschicht, von der die benutzten Wellen gerade noch absorbiert werden, in demselben Sinne variiert, wie der Widerstand, langsamer wächst als dieser, aber schneller als seine Quadratwurzel. Verf. hat mit einem verfeinerten Apparat, der beschrieben wird, die Messungen wiederholt. So ergab sich die absorbierende Dicke D der Schicht einer Chlorkaliumlösung von der Leitfähigkeit $\varkappa$ zu:

	D	$\varkappa$
$^1/_1$-n. KCl	32 mm	0,0982,
$^1/_{10}$-n. KCl	175 „	0,0119,
$^1/_{50}$-n. KCl	494 „	0,00239,
$^1/_{100}$-n. KCl	804 „	0,00122.

Poincaré stellte aus der elektromagnetischen Lichttheorie für die Intensität der Wellen, welche von einer Schicht der Dicke z eines Elektrolyten der Leitfähigkeit $\varkappa$ absorbiert werden, die Formel $e^{kz\sqrt{\varkappa}}$, Maxwell die Formel $e^{k \cdot z \cdot \varkappa}$ auf. Die beobachtete Kurve liegt zwischen den nach diesen Formeln gezogenen. H. D.

Leitfähigkeit flüssiger Dielektrika unter dem Einfluss der Radium- und Röntgenstrahlen. P. Curie (Compt. rend. **134**, 420—423 [1902]). Aus einer Reihe von Arbeiten, die in den Jahrbüchern der Elektrochemie (siehe **7**, 284 ff. und das demnächst erscheinende Jahrbuch **8**) zusammengestellt sind, geht hervor, dass Röntgenstrahlen, Kathodenstrahlen, ultraviolettes Licht und Becquerelstrahlen die Eigenschaft haben, Luft, die von ihnen durchsetzt ist, leitend zu machen. Curie hat nun die für die Elektrochemie wichtige und interessante Beobachtung gemacht, dass auch flüssige Dielektrika, die von Becquerel- oder Röntgenstrahlen getroffen werden, leitend werden. Die Versuchsanordnung ergiebt sich aus Fig. 100. In dem Metallgefäss M, welches die zu untersuchende Flüssigkeit enthält, hängt ein zweites, unten geschlossenes, oben offenes Gefäss A aus dünnem Kupfer. In letzterem hängt an einem Faden das mit der radioaktiven Substanz gefüllte Glasfläschchen R. Um A herum ist mit Hilfe des Pfropfens i ein Metallcylinder N montiert, der das Luftloch o enthält und zur Erde abgeleitet ist, um den Durchgang des Stromes durch die Luft zu hindern. M ist mit einem Pol einer Akkumulatorenbatterie verbunden,

Fig. 100.

deren anderer Pol zur Erde geht. Von *A* aus geht ein Draht zu einem Elektrometer, dessen anderer Pol vermutlich zur Erde geleitet ist. (Verf. beschreibt die Versuchsanordnung sehr oberflächlich.) Geht Strom durch die Flüssigkeit, so giebt das Elektrometer einen Ausschlag, der mit Hilfe eines piezoelektrischen Quarzstückes kompensiert wird, woraus die Stromstärke berechnet wird. Die radiumaktive Substanz wirkt auf die Flüssigkeit durch das Glas *R* und den Kupfercylinder *N* hindurch. Sollen Röntgenstrahlen untersucht werden, so lässt man sie auf den Boden des Cylinders *M* fallen, der vermutlich aus Aluminium besteht. Radium- und Röntgenstrahlen erteilten den Dielektricis Leitfähigkeiten von gleicher Grössenordnung, kräftige Radiumstrahlen z. B. in Ω^{-1} pro Kubikcentimeter:

Schwefelkohlenstoff	20×10^{-14},
Petroläther	15 „
Amylen	14 „
Chlorkohlenstoff	8 „
Benzol	4 „
flüssige Luft	1,3 „
Vasilinöl	1,6 „

Füllt man das Gefäss mit Gas, so steigt der Strom bei kleinen Spannungen proportional denselben; wenn man mit der Spannung hinaufgeht, so verschwindet die Proportionalität, und über 100 Volt wächst der Strom nur noch sehr schwach, wenn man die Spannung verdoppelt. Flüssigkeiten verhalten sich anders, zwischen 0 und 450 Volt bleiben Stromstärke und Spannung proportional. Wahrscheinlich verschwindet die Proportionalität bei noch höheren Spannungen. Nimmt man aber schwächere Strahlungen, so verschwindet die Proportionalität früher; es ergaben sich z. B. bei 50, 100, 200, 400 Volt für die Stromstärke Zahlen wie 109, 185, 255, 335. Verf. glaubt, dass der grosse Unterschied der Wirkung auf Vaseline und Petroläther durch die grössere Flüchtigkeit des letzteren bedingt ist, wenigstens wirkten Becquerelstrahlen auf kochende flüssige Luft stärker als auf nicht kochende. Die Temperatur ist von grossem Einfluss. Die Leitfähigkeit des Amylens und Petroläthers sinkt ums Zehnfache, wenn man mit der Temperatur der Flüssigkeit von $+10^0$ auf -17^0 herabgeht. Aenderung der Temperatur der radioaktiven Substanz hat jedoch keinen Einfluss, woraus hervorgeht, dass die Substanz ihre Strahlungsintensität mit der Temperatur nicht ändert. H. D.

APPARATE.

Ueber ein Kapillarelektrometer. P. Boley (Comptes rendus **134**, 463—465 [1902]). Das Kapillarelektrometer von Lippmann funktioniert nicht mit Amalgamen, weil diese für enge Kapillaren meist zu wenig beweglich sind. Boley

Fig. 101.

konstruiert ein auch für Amalgame brauchbares Instrument. Fig. 101 zeigt dasselbe. Aus der Kugel *A* geht eine Glasröhre von 1 mm lichter Weite aus bis *c*. Kugel und Röhre ist mit dem zu untersuchenden Amalgam gefüllt, welches bei *c* eine Kuppe bildet, die mittels eines Mikroskopes beobachtet werden kann. Die Röhre *b* ragt in den Elektrolyten *F*, welcher die Kugel *E* und ihre Arme *D* und *K* füllt. *K* dient zum Entleeren. Der Boden der Kugel (letztere steht auf einem Holzgestell mit Stellschrauben *L*) ist mit Mastix-Harz *I* ausgegossen, auf welchem die grosse Quecksilberelektrode *G* (Durchmesser 12 cm) liegt. Aus ihr führt ein Draht *Pt*, in der Flüssigkeit durch eine Glasröhre *H* geschützt, zu dem einen Quecksilbernapf *Hg*, die andere Zuleitung *Pt* geht aus dem andern Quecksilbernapf *Hg* zu dem in *A* befindlichen Amalgam. Verf. hat den Apparat mit reinem Quecksilber und mit Silberamalgam geprüft und fand bei einer Weite der Röhre *b* von $^1/_2$ bis 2 mm eine Empfindlichkeit von $0{,}3 \times 10^{-4}$ Volt, welche eine Bewegung des 1 mm starken Quecksilbertropfens von $^1/_8$ mm in einem hundertfach vergrössernden Mikroskop hervorbrachten. Bis $^1/_{100}$ Volt sind die Bewegungen der Kuppe proportional der Spannung. Verf. tauft das Instrument „électromètre à goutte libre“. Er hofft mit ihm die wahren Potentialdifferenzen zwischen Amalgamen und Flüssigkeiten nach der Methode der grössten Oberflächenspannung bestimmen zu können. H. D.

Einen **Ofen zur Darstellung von Zinnsäure** aus metallischem Zinn hat E. P. Bary erfunden.

Das Zinn bildet in einem Lager von Magnesia einen dünnen Streifen Metall, an den beiden Enden verdickt, und wird elektrisch so stark erwärmt, dass es verdampft. Das Ganze ist mit einem Magnesiadeckel verschlossen, der eine kleine Oeffnung besitzt, durch die der Zinndampf in den Verbrennungsraum strömt, wo es mit warmer Luft zu Zinnsäure verbrennt. H. D.

Der **elektrische Ofen** von W. T. Gibbs (Electrical. World and Engin. **38**, 730 [1901]) patentiert am 22. Oktober, ist ebenso einfach wie bekannt. Widerstandskohlen, mehrere hintereinandergeschaltet, sind im oberen Teil des Heizraumes angebracht, das zu erhitzende Material liegt auf dem Boden und wird von den erhitzten Kohlen bestrahlt. H. D.

NEUERUNGEN AN NICHTBLEI-AKKUMULATOREN. II.

Durch das englische Patent Nr. 21566 vom 28. November 1901 hat sich Auer von Welsbach, der bekannte Erfinder des Glühstrumpfes und der Osmiumlampe, die reversible Kette: Zinkamalgam | Zinksulfat-Cero-Cerisulfat | Kohle schützen lassen. Wir entnehmen der Patentschrift das Nachfolgende:

Fig. 102.

Zur Herstellung des Elektrolyten wird Cerosulfat $Ce_2(SO_4)_3$ wochenlang in der Kälte mit Wasser digeriert, wobei es sich langsam, aber reichlich, auflöst; die Lösung wird angesäuert, weiter wochenlang mit Zn zur Ausfällung fremder

Fig. 103.

Metalle behandelt und schliesslich mit Zinksulfat gesättigt. Cerosulfat bildet nämlich mit Zinksulfat ein leicht lösliches, gut krystallisierendes Doppelsalz, während es für sich allein durch Wasser leicht zu unlöslichen, basischen Salzen hydrolysiert wird. Durch Elektrolyse geht obige Lösung in Cerisulfat (in welchem, wie im Ceroxyd CeO_2, vierwertiges $\overset{....}{Ce}$ anzunehmen sein dürfte) über. Dieses Cerisalz ist als ein starkes Oxydationsmittel anzusehen, denn es erteilt einer Kohlenelektrode ein noch höheres Potential, als die im Bunsen-Element verwendete konzentrierte Salpetersäure. Dennoch zeigt die Lösung keine erkennbare Oxydationswirkung gegen organische Substanz, wie z. B. Filtrierpapier, und auch amalgamiertes Zink wird nur sehr langsam zur Lösung gebracht! Die Anordnung der Zelle zeigen Fig. 102 u. 103. Die negative Elektrode bildet das mit Quecksilber überschichtete, 1 mm dünne, durchlochte Zinkblech *h*, dem der Strom durch den gut isolierten, amalgamierten Eisenstreifen *l* zugeführt wird, der an der Wandung des rechteckigen Celluloïdkastens *i* anliegt und quer über den ganzen Boden geht. Nur die quecksilberbedeckte Oberseite des Streifens vermittelt den Kontakt mit der Amalgamelektrode. Die positive Elektrode besteht aus einem Gewebe oder aus Blättern von elastischer Graphitkohle *e* (oder eventuell von passivem Eisen), welche auf den Querleisten *d* des oben und unten offenen Celluloïdrahmens *c* aufgehäuft sind und von oben durch die stromführende Platte *f* aus Graphitkohle mit leichter Pressung zusammengedrückt werden. An den unteren Rand des Rahmens ist das gewölbte Diaphragma *g* aus Pergament oder porösem Ton angefügt, das in gewissen Fällen auch fortgelassen wird. Dasselbe soll die negative Platte vor etwa abfallenden Kohleteilchen schützen, die aufsteigenden Wasserstoffblasen seitwärts nach oben wegleiten und das Herabsinken der spezifisch schweren, dunkel gelbroten, Oxydationsprodukte, welche sich bei der Ladung bilden, verhindern. Die E.K. dieser Zelle ist nach des Erfinders Angabe höher als die des Blei-Akkumulators, aber ihre Depolarisationsgeschwindigkeit ist geringer, da der Elektrolyt sich an der positiven Elektrode rasch erschöpft. Dieser Fehler wird dadurch behoben, dass der Elektrolyt während der Bethätigung fortwährender Bewegung ausgesetzt wird. Bei Verwendung der Zelle zum Fahrzeugbetrieb genügen die Erschütterungen des Gefährtes. Für stationäre Anlagen werden mechanische Rührvorrichtungen vorgesehen, bezw. eine Anordnung, bei der die ganze Zelle durch Schwimmkörper schwimmend erhalten wird in einem etwas grösseren, gleichfalls mit dem Elektrolyten angefüllten Gefässe. Der Elektrolyt

in der Zelle kommuniziert durch in der Zellenwand oberhalb der negativen Elektrode angebrachte Oeffnungen, sowie durch Oeffnungen in der Deckelplatte mit dem Elektrolyten des äusseren Gefässes. Durch das Schwererwerden der Bodenelektrode (Abscheidung von Zink) bei der Ladung sinkt die am Anfang der Ladung am höchsten schwimmende Zelle successive zu den spezifisch schwereren, unteren Schichten der Flüssigkeit herab. Bei der Entladung steigt die Zelle in die Höhe. Die Kohlenelektrode ermöglicht in dieser Anordnung bei ihrer grossen Oberfläche eine so vortreffliche Depolarisation, dass sich auch bei rapider Ladung kaum eine Gasblase entwickelt, während die Amalgamelektrode dann etwas zum Gasen kommt. Erst am Ende der Ladung entwickelt sich Sauerstoff. Der Erfinder sieht übrigens auch die Verwendung von Eisen- oder Mangansalzen statt der Cerverbindungen oder in Mischung mit denselben vor. Statt Zink kann auch Cadmium oder Blei verwandt werden.

Die Zelle von Auer scheint gute Haltbarkeit zu versprechen. Da die den chemischen Veränderungen unterworfenen Bestandteile sich in Lösung (Wasser-, bezw. Quecksilberlösung) befinden, so sollte eine mechanische Zerstörung der arbeitenden Teile nahezu ausgeschlossen erscheinen. Indessen ist Abnutzung des mechanisch (und vielleicht auch chemisch durch die sehr hohen Potentiale bei der Ladung) stark beanspruchten Kohlengespinstes zu erwarten, und der Erfinder sieht ja auch (siehe oben) Abfall der Kohlefasern voraus. Aber dieser Teil der Zelle scheint ohne grosse Kosten erneuerbar zu sein. Schlimmer wäre eine mögliche Verunreinigung des Elektrolyten durch die Substanz der Kohle. — Nimmt man an, dass der Strom wesentlich durch den Vorgang $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot}{Ce} \mid \overset{\cdot\cdot\cdot}{Ce}$ geliefert wird, so würde 1 g festes $Ce_2(SO_4)_3$ mit etwa 0,1 Ampèrestunden verknüpft sein, nimmt man ferner schätzungsweise dazu 0,3 g $ZnSO_4$ und 33 prozentige Wasserlösung an, so ergiebt die Rechnung, dass das Kilogramm Lösung 25 Ampèrestunden im günstigsten Falle liefern könnte. Mit Berücksichtigung der sicher sehr unvollständigen Ausnützung der Lösung, sowie des Gewichtes der Elektroden und des Gefässes, würde sich danach die Leistung der Zelle durchaus nicht günstiger als die des Blei-Akkumulators stellen. Die Patentschrift giebt die Kapazität zu einem Vielfachen der der Bleizelle an. Es wird demnach vielleicht zu berücksichtigen sein, dass, wie die Patentschrift gleichfalls bemerkt, sich auch noch niedrigere Oxydationsstufen bei der Entladung und höhere bei der Ladung bilden (bei welchen Potentialen?) [1]).

Der Nutzeffekt der Zelle dürfte niedrig zu schätzen sein. Das Diaphragma, sowie die hohe Schicht des nicht sehr gut leitenden Elektrolyten werden bei der durch die Einrichtung der Zelle bedingten, relativ grossen Stromdichte beträchtlichen Ohmschen Verlust verursachen. Auch erscheint die Stromverteilung in dem Kohlengewebe nicht ausreichend. Endlich ist zu bedenken, dass laut Angabe das Zinkamalgam langsam auf den Elektrolyten einwirkt, weshalb auch der Erfinder seine Zelle wesentlich für die Anwendungen geeignet erklärt, bei denen die Ladung rasch der Entladung folgt. Diese langsame Selbstentladung würde übrigens natürlich durch das kleinste, auf die Zinkelektrode fallende Kohlenpartikelchen katalytisch ausserordentlich beschleunigt werden, da ein solches Partikelchen wie ein Kurzschluss der ganzen Zelle wirkt.

Eine eingehendere Besprechung der interessanten Zelle muss bis zum Bekanntwerden weiterer Mitteilungen verschoben werden.

Mugdan.

1) Ref. wird von geschätzter Seite auf eine sehr interessante Arbeit von Job (Ann. de Chim. et de Phys. [7] **20**, 1900, 203) aufmerksam gemacht, in welcher einerseits die Existenz von CeO_3 und CeO_4 gezeigt, anderseits nachgewiesen wird, dass in alkalischer Lösung die Ce_2O_3-Stufe durch Autoxydation direkt in die CeO_3-Stufe übergeht, welch letztere erst mit Ce_2O_3 die CeO_2-Stufe bildet!

LITTERATURÜBERSICHT.

(B. f.) = Besprechung folgt.

Wissenschaftliche Elektrochemie.

Zeitschr. f. anorg. Chemie **30**, 145—250. P. Walden und M. Centnerszwer. Flüssiges Schwefeldioxyd als Lösungsmittel (s. 7, 1076).

(Drud.) Ann. d. Phys. **7**, 882—892. K. Prytz. Methode zur Bestimmung des Gefrierpunktes einer Lösung bei konstanter Temperatur. (B. f.)

ib. **7**, 919—932. J. Starck. Ionentheorie der elektrischen Selbstentladung. (B. f.)

Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **35**, 1242—1252. O. Sackur. Ueber die basischen Eigenschaften des vierwertigen Sauerstoffs. (B. f.)

ib. **35**, 1255. G. Bodländer und O. Sackur. Ueber die relative Stärke der Salz- und Salpetersäure. Erwiderung an O. Kühling. Verff. weisen darauf hin, dass Kühling den Unterschied zwischen Elektroaffinität des Anions und Stärke der Säure übersehen hat (vergl. S. 17, 50, 74, 160).

ib. **35**, 1309—1316. H. Ley und K. Schaefer. Beiträge zur Chemie des Quecksilbers III. (B. f.)

Zeitschrift für Farben- und Textilchemie **1**, 110—115 (1902). W. Löb. Ueber die elektrolytische Darstellung der Zwischenprodukte der Farbstoff-Fabrikation. I. Teil: Die Reduktion aromatischer Nitrokörper. Zusammenstellung und Besprechung der hierher gehörigen bisherigen Veröffentlichungen.

Zeitschr. f. anorg. Chemie **30**, 289—324. A. Hantzsch. Ueber die Natur alkalischer Lösungen von Metallhydraten.

Electrical World and Engineer **39**, 648-652. The American Electrochemical Society. Bericht der ersten Versammlung. (B. f.)

Revue générale des Sciences pur. et appl. **13**, 328—333. V. Henri. La dissociation électrolytique et l'alcalinité du sang. (B. f.)

Rec. des travaux chim. des Pays-Bas **20**, 435—456. L. E. O. de Visser. Versuch einer Theorie über langandauernde Lichtemission, besonders der Erdalkalisulfide. Ganz reines Baryumsulfid zeigt keine Phosphorescenz, sie wird aber hervorgerufen durch spurenweise Zumischung von Wismut, am stärksten von 2×10^{-5} Wismut auf 1 Baryum. Calciumsulfid wird ebenfalls durch den Zusatz zum Maximum der Leuchtkraft erregt. Auch hier scheint die Phosphorescenz durch Verunreinigungen hervorgerufen zu werden; denn dieselbe strebt mit wachsender Reinigung dem Nullwert zu. Kälte erhöht die Haltbarkeit der Lichtwirkung, schwächt aber diese selber ab, Wärme verhält sich umgekehrt, ebenso rotes Licht. Verf. nimmt an, dass das im Erdalkalisulfid gelöste Schwermetallsulfid in Ionen zerfallen sei, und dass diese Ionen durch Belichtung in Elektronen zerlegt werden. Wird die Belichtung entfernt, so geht die Reaktion in umgekehrtem Sinne vor sich und liefert demgemäss wieder Lichtenergie. H. D.

Amer. chem. Journ. **27**, 205—209. Th. W. Richards und Silney Kent Singer. The quantitative separation of hydrochloric and hydrocyanic acids. (B. f.)

ib. 205—209. J. H. Kastle und J. V. Reed. On the nature of mercuric jodide in solution. (B. f.)

Bull. Soc. chim. Par. (3) **27**, 153—158. Guntz. Apparat zur elektrischen Heizung. Platindraht, der elektrisch erhitzt wird und in einer Isoliermasse liegt, wird bei höheren Temperaturen schnell zerstört. Das soll nicht der Fall sein, wenn der Draht in einer Paste von Magnesium- oder Calciumaluminat ruht. H. D.

Bull. acad. Roy. Belgique. A. de Hemptinne. Synthese von Ammoniak durch Elektrizität.

Zeitschr. f. angew. Chemie **15**, 369—372 (1902). A. von Ihering. Maschinenkunde für Chemiker. Vortrag vor dem Märkischen Bezirksverein deutscher Chemiker. Der Vortrag ist sozusagen ein Einleitungsvortrag für die maschinentechnischen Vorlesungen, die, wie wir in den Hochschulnachrichten bereits mitteilten, an der Berliner Universität gehalten werden sollen. Zum Schluss bespricht der Verf. die Bedeutung der Maschinenlehre für den chemischen Unterricht und meint, dass in nicht zu ferner Zeit die Grossindustrie von allen in ihren Betrieb tretenden Chemikern Kenntnis der Grundzüge der Maschinenlehre und des Maschinenzeichnens verlangen wird, und dass eventuell der Nachweis einer gewissen Vorbildung in dieser Hinsicht mit in das Prüfungsprogramm des Universitätschemikers aufgenommen werden dürfte. Es ist natürlich durchaus zu befürworten, dass auf allen Universitäten Vorträge über Maschinenlehre gehalten werden, wie es z. B. seit einiger Zeit in Göttingen schon der Fall ist, und Ref. ist weit davon entfernt, die Wichtigkeit zu leugnen, die die Gelegenheit, Maschinenlehre zu hören, für den Universitätsstudenten hat. Ref. glaubt aber, dass man schon jetzt nicht von einem Chemiker der Universität die Kenntnis der Maschinenlehre verlangen kann, weil das Studium der Chemie die Kräfte der Studierenden vollauf in Anspruch nimmt, und noch viel weniger in Zukunft wird verlangen können, abgesehen von dem Maass der Kenntnis, welches man schon heute von dem chemischen Doktoranden mit dem Nebenfach Physik verlangt, wie es in der experimentellen Physik wohl überall gelehrt wird. Man müsste denn beim Examen einen Unterschied zwischen „technischem" und „reinem" Chemiker machen, und von ersterem weniger Kenntnis in der theoretischen Chemie verlangen als von diesem. Das Gebiet der Chemie, der organischen und anorganischen mit allen ihren Anhängseln, zum Teil wesentlichen Anhängseln, ist schon so gross, dass ein durchschnittlich begabter Student sie nicht mehr in acht, geschweige denn in sechs Semestern bewältigen kann. Wird die Studienzeit hinaufgeschraubt, so dürfte der Student, der in die Technik gehen will, gut thun, sich einige Semester auf eine Technische Hochschule zu begeben, wo er Gelegenheit hat, die Maschinenlehre und das Zeichnen zu geniessen, wo auch die Chemie von mehr technischem Standpunkte getrieben wird als auf der Universität. Die Maschinentechniker sind nicht die Einzigen, die ihrem Fach in das Chemikerexamen Eingang verschaffen möchten: der Nahrungsmittelchemiker gebraucht Botanik und Zoologie, der physiologische Chemiker dasselbe und Physiologie, der Hüttenmann bedarf der Mineralogie, der Elektrochemiker der Elektrotechnik, alle der Physik und Mathematik, und wollen wir von allen alles verlangen, so würden wir Chemiker ausbilden, die von allem etwas, von nichts, also auch nicht von der Chemie, etwas Ordentliches wissen. H. D.

Zeitschr. f. angew. Chemie **15**, 373—380 (1902). C. R. Boehm. Cerium oxalicum medicinale als Ausgangsmaterial für die Darstellung der Ceritmetalle. Es handelt sich nicht, wie aus der Ueberschrift hervorzugehen scheint, um die Darstellung der Ceritmetalle, sondern der seltenen Erden,

also der Metalloxyde, aus dem medizinischen Präparate. Im übrigen dürfte der Artikel, welcher die Trennung und Eigenschaften der Erden behandelt, auch den Elektrochemiker interessieren, im Hinblick auf den wachsenden Bedarf an reinen seltenen Erden für die elektrolytischen Glühkörper (Nernstlicht). H D.

Sitzung der Chemisch-physikal. Gesellschaft in Wien vom 8. April 1902. C. Pomeranz. Ueber das Gleichgewicht zwischen Poly- und Monosacchariden. Die Hydrolyse der Zuckerarten wird bekanntlich durch Säuren katalytisch beschleunigt. Stärker beschleunigend wirken die Enzyme, aber insofern anders, als jedes Polysaccharid nur durch ein bestimmtes Enzym gespalten wird, so der Rohrzucker durch die Invertase, Maltose durch Maltase u. s. w. Da diese Stoffe katalytisch wirken, so verläuft die Hydrolyse, wie die durch Säuren beschleunigte, bis zu dem der Reaktion eigentümlichen Gleichgewicht. Die Umkehrbarkeit ist, abgesesehen vom Rohrzucker, auch für die Hydrolyse der Maltose durch Maltase von Croft Hill nachgewiesen. Verf. hat die Versuche bestätigt und gezeigt, dass Amygdalin durch Maltase in ein Molekül Traubenzucker und ein Glucosid, bestehend aus Traubenzucker, Benzaldehyd und Blausäure, zerfällt, anderseits aber Amygdalin aus Traubenzucker und diesem Glucosid durch die beschleunigende Hilfe der Maltase gebildet wird. H. D.

Sitzung der Chemisch-physikalischen Gesellschaft in Wien vom 8. April 1902. C. Pomeranz. Beitrag zur Kenntnis racemischer Gemische. Verf. giebt eine Formel an, aus der man die Löslichkeit von racemischen Gemischen von Salzen einer Rechts- und Linkssäure aus der Löslichkeit des Salzes der aktiven Säure und dem Dissociationsgrad berechnen kann. H. D.

Attc. R. Accad. dei Lincei Rom (5) **11** (1), 212—217. G. Bruni und M. Padoa. Ueber die Existenz von racemischen Körpern in Lösungen. Vorläufige Mitteilung.

Anz. Akad. Wiss. Krakau **1901**, 464. L. Bruner. Ueber die Dissociation des Chloralhydrates und Chloralalkoholats in Lösungen. (B. f.)

Technische Elektrochemie.

La chimica industriale **4**, 97—99. A. Bolis. Sulla fabbricazione dell' acido solforico col processo di contatto. Kurzes Referat über die bekannte Arbeit von Knietsch.

Electrical World and Engineer **39**, 586—587. C. P. Townsend. The Acker Electrolytic Alcali Process.

ib. **39**, 599. C. P. Townsend. Some recent electric furnace products.

Electrochimist and Metallurgist **2** (1), 12—20. M. Ruthenberg. Recent developments in the electrometallurgy of iron and steel.

ib. **2** (1), 52—53. Monds process for the electrodeposition of zink.

Centralbl. f. Akkum.-, Elem.- und Akkumob.-Kunde **3**, 93—96. M. U. Schoop. Ueber Untersuchungen an Bleischwammplatten. Schluss angekündigt.

Journ. of Soc. of Chemic. Industr. **21**, 449—451. B. E. F. Rhodin. Electrolytic manufacture of caustic soda and bleaching powder at sault Ste. Marie in Ontario.

Electrician **48**, 1025—1026. E. Wilson. Alternate-current electrolysis. (B. f.).

La chimica industriale **4**, 114—118. V. Lucchini. Il processo elettrosiderurgico „Stassano". Fortsetzung ist angekündigt.

Der Grossbetrieb **1**, 297—299. H. Danneel. Die wirtschaftliche Bedeutung der Elektrochemie und die deutsche elektrochemische Industrie.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit, und zwar nach dem Auslande unter Kreuzband, nach dem Inlande ohne solches, wie bei Tageszeitungen. Die Nachlieferung fehlender Nummern ist deshalb im Inlande möglichst bald bei der Bestell-Postanstalt nachzusuchen, ebenso ist diese — wie auch die Geschäftsstelle — von Adressenänderungen zu benachrichtigen. Etwaige weitere Mitteilungen über fehlende Hefte, insbesondere vom Auslande, sind an die Geschäftsstelle zu richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Herausgegeben von der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft,

unter Leitung von

Prof. Dr. R. ABEGG-Breslau.

Verlag von WILHELM KNAPP in Halle a. S.

Nr. 20. 15. Mai 1902. VIII. Jahrgang.

Die Zeitschrift für Elektrochemie erscheint wöchentlich einmal an jedem Donnerstag im monatlichen Umfang von etwa 6 Bogen. Das Abonnement kostet vierteljährlich Mk. 4,—. Für Mitglieder der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft kostenfrei. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post (Post-Zeitungs-Katalog Nr. 8485), sowie die Verlagsbuchhandlung von Wilhelm Knapp in Halle a. S., Mühlweg 19, entgegen; Inserate werden für die dreigespaltene Petitzeile mit 30 Pfg. berechnet. Bei Wiederholungen tritt Ermässigung ein.

Die Adresse der Redaktion für Manuskripte u. s. w. ist: Professor Dr. R. Abegg, Breslau, Kaiser Wilhelmstrasse 70. Alle **geschäftlichen Zusendungen** werden an Herrn Privatdozent Dr. H. Danneel, Aachen, Theresienstrasse 19, erbeten. Von Originalarbeiten werden, wenn andere Wünsche **auf den Manuskripten** oder **Korrekturbogen** nicht geäussert werden, den Herren Autoren 25 Sonderabdrücke zugestellt.

Inhalt des zwanzigsten Heftes.

Namen- und Sach-Register.

Bei der Redaktion eingegangene Abhandlung:

J. Rieder: Ueber elektrolytisch erzeugtes Schwefelkupfer (10. 5.).

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 20. 15. Mai 1902. VIII. Jahrgang.

ÜBER DAS POTENTIAL DES OZONS.

Von *Leopold Gräfenberg*.

(Aus dem Institut für physikalische Chemie an der Universität Göttingen.)

Mehr als 60 Jahre sind seit der Entdeckung des Ozons durch Schönbein[1]) verflossen, und doch sind wir über die Natur dieses so überaus wichtigen Körpers fast noch völlig im Unklaren. Zwar wissen wir jetzt, dass wir im Ozon eine Modifikation des Sauerstoffs haben[2]), welcher das Molekulargewicht O_3 gleich 48 zuzuschreiben ist[3]), und die ein starkes Oxydationsvermögen besitzt[4]). Ueber den Mechanismus der Bildungs- und Wirkungsweise des Ozons herrscht indes noch völlige Unklarheit. Selbst für die so einfache Reaktion der Einwirkung des Ozons auf Jodkalium müssen wir uns noch mit einer empirischen Formel begnügen[5]), woraus zu schliessen ist, dass hier nicht eine, sondern mehrere Reaktionen vorliegen.

Die vorliegenden Hypothesen über die Bildung des Ozons gingen sämtlich von stöchiometrischen Ueberlegungen aus und gipfeln in der Anschauung, dass ein aktives Sauerstoffatom verbunden sei mit einem inaktiven Sauerstoffmolekül, und dass ersteres bei der Reaktion in Wirksamkeit trete[6]).

Diese Anschauung erscheint indes recht gezwungen, und ich möchte im folgenden eine Auffassung entwickeln, welche den grössten Teil der Ozonreaktionen hinreichend zu erklären gestattet.

Bei seinen klassischen Arbeiten über das Fluor fand Moissan 1891, dass Wasser durch Fluor unter Ozonbildung zersetzt wird[7]). Diese Zersetzung des Wassers durch Fluor $H_2O + 2\,Fl = 2\,HFl + O$ kann, wenn man sie als Ionenreaktion auffasst, nach zwei Reaktionsgleichungen vor sich gehen:

(1) $O'' + 2\,Fl = 2\,Fl' + O.$

(2) $OH' + Fl = Fl' + OH.$

Für die Zersetzung des Wassers durch Chlor könnte nur die erste Gleichung mut. mut. in Betracht kommen, da das Chlorpotential mit + 1,36 unter dem der Hydroxylionen, aber über dem der Sauerstoffionen liegt. Für Fluor hat indes auch die zweite Gleichung Gültigkeit, denn das Potential des Fluors liegt jedenfalls hoch genug[1]), um auch die Hydroxylionen zu entladen. Ozon wäre somit entstanden zu denken aus sechs Hydroxylionen, die ihre Ladung — in diesem Falle an das Fluor — abgegeben haben. Auch die übrigen chemischen Bildungsweisen lassen sich wie die elektrolytischen unter dieser Annahme erklären.

Die Ozonbildung bei der Elektrolyse ist von zwei Faktoren abhängig. Einmal von der Konzentration der Hydroxylionen und sodann von der der Sauerstoffionen. Man kann dem Wasser, wie von Küster angegeben[2]), in Analogie mit einer zweibasischen Säure zwei Dissociationsstufen zuschreiben, wovon bereits oben Anwendung gemacht ist.

(1) $H_2O = 2\,H^{\cdot} + O''.$

(2) $H_2O = H^{\cdot} + OH'.$

Durch Anwendung des Massenwirkungsgesetzes ergiebt sich

$$[H^{\cdot}]^2[O''] = k',$$

$$[H^{\cdot}]\,[OH'] = k'', \text{ also } [H^{\cdot}] = \frac{k''}{[OH']},$$

$$\frac{k''^2\,[O'']}{[OH']^2} = k',$$

$$\frac{[O'']}{[OH']^2} = \frac{k'}{k''^2} = K,$$

1) Ber. über die Verhandlungen der Naturf.-Ges. in Basel 58 und 66.

2) Marignac und de la Rive: C. R. XX, 1291.

3) Soret: C. R. **57**, 604; Brodie: London Roy. Soc. Proc. **20**, 472.

4) Schönbein: l. c.

5) Ladenburg: Berl. Ber. **34**, 1189, 1901.

6) Kolbe: Journ. f. pr. Ch. N. F. **7**, 126; Traube: Ber. **26**, 1476.

7) Moissan: Das Fluor und seine Verbindungen. Deutsch von Zettel. Berlin 1900. S. 129.

1) Nach Wilsmore bei — 1,96 Volt. Zeitschr. f. phys. Chemie **35**, 310. Nach Messungen von Meslans bei 1,87 Volt. Vergl. Abegg und Immerwahr: Zeitschr. f. phys. Chem. **32**, 142.

2) Nernst: Ber. **30**, 1547.

d. h. die Konzentration der Sauerstoffionen ändert sich in wässerigen Lösungen quadratisch mit der der Hydroxylionen.

Für normal Alkali ist also die Konzentration der O-Ionen gleich K, für Wasser, wo die Konzentration der OH-Ionen 10^{-7} beträgt, ist die der O-Ionen auf $10^{-14}\,K$ gesunken und in normaler Säure bereits auf $10^{-28}\,K$, während hier die Hydroxylkonzentration 10^{-14} beträgt. In Alkali ist die Konzentration der OH-Ionen beträchtlich, man könnte danach erwarten, dass hier auch die Ozonbildung bedeutend sei. Wenn indes nur wenig Ozon entsteht, so lässt sich das durch die Annahme erklären, dass hier genügend O-Ionen vorhanden sind, auf welche das Ozon sekundär unter Sauerstoffbildung wirken kann. In verdünntem Alkali entsteht Ozon in so geringer Menge, dass es mehreren Forschern entgangen ist[1]). Ich habe 1,34 fach normales Alkali bei — 4° C. mit 0,4 bis 0,5 Amp. elektrolysiert. Die Platinanode hatte eine Oberfläche von 19,4 qmm. Das Anodengas bläute vorgelegte Jodzinkstärkelösung, und nach dem Auseinandernehmen des Apparates trat merklicher Ozongeruch auf. Dieser Fall ist in gewisser Beziehung der Elektrolyse der Flusssäure analog. Das anodisch entstandene Fluor macht sekundär Hydroxylionen als Ozon frei. Hier entladet das anodisch gebildete Ozon die in genügender Anzahl vorhandenen Sauerstoffionen:

$$(O_3 + 3\,H_2O) + 3\,O'' = 6\,OH' + \frac{3}{2}\,O_2.$$

Ferner ist Ozonbildung nachgewiesen bei der Elektrolyse wässeriger Lösungen von Zinksulfat[2]), salpetersaurem Wismut[3]), Kaliumpermanganat[4]) u. s. w.

Aus dieser Auffassung folgt ferner, dass Ozon bereits bei dem Entladungspotential des Hydroxyls, d. i. bei 1,68 Volt, in normaler Säure entstehen müsste. Die Versuche, die ich in dieser Richtung angestellt habe, sind noch nicht abgeschlossen. Die Resultate werden in meiner demnächst erscheinenden Dissertation mitgeteilt.

1) Osann: Pogg. Ann. **75**, 1848, S. 388; Schönbein: Jahrb. f. Chem. 1855, 289.

2) Böttger: Polyt. Notizbl. **25**, 320.

3) Ebendaselbst.

4) Donovar und Gardner: Diese Zeitschr. **1**, 367.

Umgekehrt muss Ozon bei seinen Oxydationen als OH-Ion in Lösung gehen, müsste demnach in der Gaskette gegen Wasserstoff den Wert von 1,68 annehmen. In der That ergab die Messung diesen Wert mit grosser Annäherung.

Die Messungen wurden nach der Kompensationsmethode ausgeführt. Als Null-Instrument diente ein Dosengalvanometer, die kompensierende Spannung wurde an einem Hartmann und Braunschen Präzisionsvoltameter abgelesen, welches gestattete, $^1/_{100}$ Volt zu schätzen. Als Elektroden dienten spiralförmig aufgewickelte Platinbleche von etwa 60 qcm Oberfläche, welche in üblicher Weise[1]) im Gebläse geglüht und der Reihe nach in verdünnter Salpetersäure, Natronlauge, Schwefelsäure und destilliertem Wasser ausgekocht waren und teils platiniert,

Fig. 104.

teils unplatiniert angewandt wurden. Es zeigte sich indes, dass auch kleinere und dickere Elektroden angewandt werden konnten, da sich Platin sehr schnell mit Ozon sättigt[2]); aus diesem Grunde stellte sich die Kette wenigstens in Alkali verhältnismässig schnell ein. Der Ozonisator hatte die modifizierte Berthelotsche Form[3]). Die Verbindungen wurden, auch vor dem Ozonisator, wie sich als notwendig erwies, durch Quecksilberdichtungen bewerkstelligt[4]). Der Wechselstrom wurde von einem Siemens & Halskeschen Induktorium von 20 cm Länge geliefert, welches mit 8 Volt gespeist wurde. Da es bei diesen Messungen auf einen gleich-

1) Wilsmore: Zeitschr. f. phys. Chemie **35**, 295.

2) Schönbein: Ber. über die Verhandlungen der Naturf.-Ges. in Basel **4**, 67.

3) Haber: Technische Elektrochemie. München 1898. S. 542.

4) Ebendaselbst.

mässigen Ozonstrom nicht ankam, genügte ein Hammerunterbrecher. Das so dargestellte Ozon hatte schätzungsweise einen Gehalt bis zu 10%. Der einer Bombe entnommene Sauerstoff wurde durch konzentrierte Schwefelsäure getrocknet und nach dem Austritt aus dem Ozonisator mit ausgekochtem Wasser gewaschen, um etwa gebildete Oxyde des Stickstoffs zu entfernen. Mit Diphenylamin gab dieses Waschwasser stets intensive Blaufärbung. Der Wasserstoff wurde im Kippschen Apparat erzeugt und mit Permanganat und alkalischer Pyrogallussäure gewaschen. Die Zelle, welche zur Aufnahme der Wasserstoff- und Ozonelektroden diente, hatte nachstehende Form (Fig. 104).

Diente als Elektrolyt Schwefelsäure, so erwies sich diese Form indes als unvorteilhaft,

Fig. 105.

da in diesem Falle die Kette sich sehr langsam und ungleichmässig einstellte im Vergleich zu der mit Alkali beschickten. Es war dieses darauf zurückzuführen, dass sich die Schwefelsäure sehr langsam und unvollständig mit Ozon sättigte, während Alkali gleichsam stets mit Ozon gesättigt war, da ja in ihr das Ozon zerfällt. In diesem Apparat 1 gelangte das Ozon fast sogleich in den Gasraum oberhalb der Flüssigkeit, und anderseits bestand innerhalb des Elektrolyten ein Ozongefälle, da im Inneren der Haube das Ozon unter dem Druck der äusseren Flüssigkeit stand und ausserhalb der Haube der Partialdruck des Ozons stets ein kleinerer war. Dass dieser Umstand maassgebend, geht aus der sich am Schlusse befindenden Tabelle 26 hervor, welche mit dem modifizierten Apparat 2 erhalten wurde (Fig. 105).

Am Boden des vermittelst eines eingeschliffenen Glasdeckels geschlossenen Gefässes g

Platinierte Elektrode.

Versuchstemperatur 14 bis 17°.

Tabelle 1.

Minuten	Volt
0	1,31
10	1,49
15	1,51
20	1,52
25	1,52
35	1,52
40	1,52
45	1,52
50	1,53
65	1,53
90	1,52
100	1,53
110	1,53
120	1,53

Elektrolyt: 4 n. $NaOH$.
Apparat: 1.

Tabelle 2.

Minuten	Volt
0	1,06
5	1,43
10	1,50
15	1,50
25	1,51
40	1,52
50	1,53
60	1,54
70	1,54
80	1,54
90	1,54
100	1,54

Tabelle 3.

Minuten	Volt
0	1,11
5	1,51
10	1,53
15	1,54
20	1,54
30	1,54
40	1,54
50	1,54

Elektrolyt: 2 n. $NaOH$.
Apparat: 1.

Tabelle 4.

Minuten	Volt
0	1,20
5	1,48
10	1,53
15	1,54
25	1,54
40	1,54
50	1,54
60	1,54

Elektrolyt: 1/40 n. $NaOH + Na_2SO_4$.
Apparat: 1.

Tabelle 5.

Minuten	Volt
0	1,32
5	1,48
10	1,50
15	1,51
20	1,52
25	1,52
35	1,53
45	1,53
55	1,53
65	1,53
75	1,54
85	1,54
90	1,54
95	1,54
100	1,54
105	1,54

Elektrolyt: H_2O und Na_2SO_4.
Apparat: 1.

Tabelle 6.

Minuten	Volt
0	1,30
5	1,41
40	1,52
50	1,52
65	1,53
80	1,53
90	1,53
100	1,54
110	1,54
120	1,54
125	1,54
140	1,54
165	1,54
180	1,54
205	1,54

Elektrolyt: n. SO_4H_2.
Apparat: 1.

Tabelle 7.

Minuten	Volt
0	0,98
2	1,47
5	1,48
10	1,50
15	1,51
20	1,52
25	1,52
30	1,53
35	1,54
40	1,53
45	1,53
50	1,53
60	1,53
70	1,53
80	1,53
90	1,53

Elektrolyt: n. SO_4H_2.
Apparat: 2.

Tabelle 8.

Minuten	Volt
0	1,44
5	1,50
10	1,50
15	1,51
20	1,51
25	1,52
30	1,52
35	1,52
45	1,52
55	1,53
65	1,54
75	1,54
85	1,54
95	1,54
100	1,54
125	1,54
135	1,54

Elektrolyt: n. SO_4H_2.
Apparat: 2.

Tabelle 9.

Minuten	Volt
0	1,20
5	1,36
10	1,46
15	1,52
20	1,55
25	1,55
30	1,57
35	1,57
45	1,57
55	1,59
70	1,58
80	1,58
90	1,58
100	1,58

Elektrolyt: 1/40 n. $NaOH + Na_2SO_4$.
Apparat: 1.
Elektrode nur zum Teil platiniert.

befindet sich ein eingeschliffenes Glasröhrchen *r*, welches gestattet, das Ozon in den Gasraum direkt einzuleiten. Sobald dieses Aufsatzröhrchen entfernt wurde, stieg der Wert der Gaskette momentan, wie Tabelle 26 veranschaulicht.

Blanke Elektroden.

Tabelle 10.

Minuten	Volt
0	0,86
5	1,47
10	1,57
15	1,61
20	1,63
35	1,65
45	1,65
55	1,65
65	1,65
75	1,65

Tabelle 11.

Minuten	Volt
0	0,85
5	1,22
10	1,45
15	1,53
20	1,55
25	1,60
30	1,62
35	1,63
40	1,64
45	1,64
55	1,64
70	1,64

Tabelle 12.

Minuten	Volt
0	1,00
5	1,61
10	1,65
15	1,65
20	1,65
25	1,65
30	1,65
40	1,65
60	1,65

Elektrolyt: $^1/_4$ n. $NaOH$.
Apparat: 1.

Tabelle 13.

Minuten	Volt
0	0,86
5	1,57
10	1,62
15	1,63
25	1,64
30	1,64
45	1,64
55	1,64
65	1,64
75	1,64
85	1,64

Elektrolyt: 2 n. $NaOH$.
Apparat: 1.

Tabelle 14.

Minuten	Volt
0	1,00
5	1,40
10	1,53
15	1,55
20	1,57
25	1,60
30	1,62
35	1,62
40	1,63
45	1,64
55	1,65
65	1,65
75	1,65
85	1,65
100	1,65
120	1,65

Elektrolyt: H_2O u. Na_2SO_4.
Apparat: 1.

Tabelle 15.

Minuten	Volt
0	0,84
2	1,56
5	1,61
10	1,62
15	1,64
20	1,65
25	1,65
35	1,65
45	1,65
55	1,65
65	1,65
Nach 14 Std. ohne Durchleiten	1,45

Tabelle 16.

Minuten	Volt
0	1,37
5	1,62
10	1,64
15	1,65
20	1,65
25	1,65
40	1,65
55	1,65
70	1,65
85	1,65
100	1,65
Zusatz von H_2O_2	0,85

Elektrolyt: $^5/_4$ n. $NaOH$.
Apparat: 2.

Das Ozon wurde durch das Röhrchen *r* oberhalb des Elektrolyten an die Elektrode geleitet.

Tabelle 17.

Minuten	Volt
0	1,05
5	1,64
10	1,65
15	1,65
20	1,65
25	1,65
35	1,65
45	1,65
100	1,65

Tabelle 18.

Minuten	Volt
0	1,05
2	1,54
5	1,59
10	1,62
15	1,63
25	1,63
40	1,64
50	1,65
60	1,65
70	1,65
80	1,65
90	1,65
100	1,65
110	1,65

Elektrolyt: $^5/_4$ n. $NaOH$.
Apparat: 2.

Das Aufsatzröhrchen wurde entfernt und das Ozon so durch die Natronlauge an die Elektrode geleitet.

Tabelle 19.

Minuten	Volt
0	0,85
5	1,33
10	1,46
15	1,50
20	1,51
30	1,54
40	1,56
50	1,57
60	1,58
70	1,57
90	1,57
110	1,57

Tabelle 20.

Minuten	Volt
0	1,32
2	1,45
5	1,53
10	1,56
15	1,57
20	1,58
25	1,58
35	1,58
45	1,58
Zusatz von H_2O_2	0,68

Tabelle 21.

Minuten	Volt
0	1,49
5	1,53
10	1,55
15	1,55
30	1,55
35	1,56
40	1,57
75	1,58
90	1,59
120	1,60
165	1,60
210	1,59
240	1,59
255	1,60
285	1,60
305	1,59

Elektrolyt: n. SO_4H_2.
Apparat: 1.

Tabelle 22.

Minuten	Volt
0	1,30
5	1,56
10	1,57
15	1,58
20	1,58
25	1,59
35	1,60
40	1,60
50	1,60
90	1,60
115	1,60
125	1,60

Elektrolyt: n. SO_4H_2.
Apparat: 1.

Tabelle 23.

Minuten	Volt
0	0,82
5	1,50
10	1,55
15	1,56
20	1,57
25	1,58
30	1,59
40	1,60
45	1,60
55	1,61
65	1,61
75	1,61
85	1,61
95	1,61
105	1,61
115	1,61

Tabelle 24.

Minuten	Volt
0	1,12
5	1,32
10	1,50
15	1,54
20	1,56
25	1,57
35	1,58
40	1,59
45	1,60
50	1,60
55	1,60
65	1,60
75	1,60
85	1,60
90	1,61
100	1,61
110	1,61
120	1,61
130	1,61
140	1,62
150	1,62
Nach 12 Std.	1,59

Elektrolyt: n. SO_4H_2.
Apparat: 2.

Tabelle 25.

Minuten	Volt
0	1,35
5	1,57
10	1,58
15	1,59
20	1,60
25	1,60
35	1,60
45	1,61
55	1,61
65	1,61
75	1,61
85	1,62
95	1,62
105	1,62
120	1,61

Tabelle 26.

Minuten	Volt	
0	0,86	
2	1,55	
5	1,57	
10	1,58	
15	1,59	
20	1,59	
25	1,59	Aufsatzrohr entfernt
30	1,59	
40	1,59	
45	1,60	
50	1,61	
55	1,62	
60	1,63	
65	1,63	
75	1,63	
85	1,63	
110	1,63	
125	1,63	

Elektrolyt: n. SO_4H_2.
Apparat: 2.

Wie aus den vorstehenden Tabellen weiter ersichtlich, ergeben platinierte Elektroden einen in Schwefelsäure und Alkali übereinstimmenden, etwa $^1/_{10}$ Volt niederen Wert als unplatinierte, was sich aus dem katalysierenden Einflusse des Platinmohrs genügend erklären lässt. Eine nur zum Teil platinierte Elektrode ergab daher einen in der Mitte liegenden Wert (Tabelle 9). Den richtigen Wert würden somit erst ideal blanke Elektroden liefern, der möglicherweise den gefundenen noch ein wenig übersteigt.

Dass auch in Natronlauge die Ozonelektrode ihren Wert annimmt, was von vornherein überraschte, erklärt sich daraus, dass die Geschwindigkeit, mit der Ozon durch Alkali zerstört wird, eine sehr kleine ist. Man kann Ozon durch konzentriertes Alkali schnell hindurchleiten, ohne dass es völlig zerstört wird, daher zeigte die Ozonelektrode in verdünntem Alkali nach 14 Stunden noch einen Wert, der weit über dem Potential des Sauerstoffs liegt (Tabelle 15). Die als Elektrolyt verwandte Natronlauge wurde anfangs aus metallischem Natrium dargestellt, später fand sich in dem sogen. „Kahlbaumschen Natriumhydroxyd" ein Präparat von genügender Reinheit, wenigstens erwies es sich frei von oxydierenden Substanzen, welche sich in den übrigen käuflichen Sorten stets vorfanden.

Die Anfangswerte in den einzelnen Tabellen sind verschieden, je nachdem der Apparat noch mit Ozon gefüllt war. Wasserstoffsuperoxyd wirkt in Säure und Alkali stark depolarisierend auf die Ozonelektrode (Tabelle 16 und 20).

Die mit Schwefelsäure als Elektrolyt gewonnenen Werte zeigen sowohl untereinander als auch mit den in Alkali gewonnenen Werten keine gute Uebereinstimmung. Worauf diese Abweichung beruht, vermag ich noch nicht zu sagen. Jedenfalls streben auch sie dem mit Alkali erhaltenen Werte von 1,65 Volt zu. Dieser Wert bezieht sich auf ein Sauerstoffgemisch, in welchem der Partialdruck des Ozons etwa 10 % beträgt. Der Wert ist somit für Ozon von Atmosphärendruck noch um 0,01 Volt zu erhöhen, wie sich aus der für Gaskonzentrationsketten gültigen Formel ergiebt[1]). Hiernach ergiebt sich der Wert der Ozon-Wasserstoffkette zu 1,66 Volt.

1) Vergl. Glaser: Diese Zeitschr. **4**, 355.

REPERTORIUM.

METALLE.

Verfahren zur Verarbeitung von zink- und kieselsäurehaltigen Stoffen. Alfred Dorsemagen. D. R.-P. vom 25. Dezember, ausgegeben den 11. Februar 1902, Nr. 182534, Kl. 40a.

Die hüttenmännische Gewinnung des Zinkes aus kieselsäurereichen Zinkerzen ist mit grossen Schwierigkeiten verknüpft. Das vorliegende Verfahren bezweckt nun die Zinkgewinnung aus derartigen Produkten ökonomisch zu gestalten, indem gleichzeitig mit dem Zink auch Siliciumkarbid hergestellt wird. Das mit Kohle durchmengte Material wird im elektrischen Ofen erhitzt, wobei Zink reduziert und der Destillation unterworfen wird, während die Gangart gleichzeitig mit der Kohle, unter Bildung von Siliciumkarbid, in Reaktion tritt. Es werden so gleichzeitig zwei Produkte erhalten, von denen jedes bisher der Gegenstand selbständiger Verhüttung war. Es liegt auf der Hand, dass auf diese Weise eine grosse Wärme-Ersparnis erzielt wird, da die Energie ganz anders ausgenutzt werden kann, als bei der getrennten Gewinnung beider Stoffe. v. K.

Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von reinem Kupfer aus unreinen Sulfatlösungen von Kupfererzen. C. H. Tossizza. D. R.-P.

vom 3. März 1901, ausgegeben den 30. Januar 1902, Nr. 128486, Kl. 40a.

Die Erfindung soll die Elektrolyse unreiner Kupferlösungen, unter Benutzung unlöslicher Anoden, ohne vorhergehende Reinigung möglich machen. Um die Spannung dauernd niedrig zu halten und dadurch die Verunreinigung des niedergeschlagenen Kupfers durch Bestandteile des Elektrolyten zu verhindern, werden unlösliche Anoden benutzt, die sich in Berührung mit schwefliger Säure als Depolarisationsmittel befinden. Man verwendet Anoden aus Kohle und kann die schweflige Säure ausserhalb oder innerhalb der Anode, wenn letztere hohl gestaltet ist, einführen, sei es in flüssigem oder in gasförmigem Zustande. Die Elektrolyse muss in der Kälte von statten gehen, um zu verhindern, dass der Niederschlag von der schwefligen Säure angegriffen wird. Es soll auf diese Weise möglich sein, einen Niederschlag reinen Kupfers aus unreinen Lösungen bei Innehaltung einer Spannung von 0,6 Volt zu erzielen. v. K.

La fabrication électrique du Ferro-Manganèse en France. Gustav Gin. Procédé Simon. Paris. Imprimerie et librairie centrales des chemins de fer, imprimerie Chaix, Rue Bergère 20. 1901.

Die vorliegende Ausarbeitung hat den Zweck, die günstigen Bedingungen einer elektrischen Ferromangan-Gewinnung in Frankreich, und zwar nach dem Prozess von Simon unter Benutzung der ergiebigen Wasserkräfte von Orlu (Pyrenäen) darzulegen. Die Broschüre zerfällt in drei Teile, von denen die beiden ersten über die Wasserfälle von Orlu (nahe von Aix-les Thermes) und ihre wirtschaftliche Bedeutung handeln. Der Verfasser zeigt, dass die Energie zu einem sehr billigen Preise geliefert werden kann. Der dritte Teil befasst sich mit der eigentlichen, metallurgischen Gewinnung des Ferromangans, wie sie für eine zu errichtende Hütte in Orlu in Frage kommen würde. Beim Prozess Simon wird das Oxyd des Mangans in einer Flussspatschmelze gelöst, worauf die Abscheidung des Mangans auf elektrolytischem Wege stattfinden soll. Es ist ein ähnliches Prinzip, wie bei der Aluminiumgewinnung. Ein wichtiger Punkt bei diesem Prozess ist die Möglichkeit, die Temperatur derart zu regulieren, dass die Schmelze nur wenig höher erhitzt ist, als der Schmelzpunkt des Mangans. Unter diesen Verhältnissen scheidet sich das Mangan geschmolzen ab, es findet aber trotzdem nur eine sehr geringe Verflüchtigung statt. Der Flussspat gestattet nicht nur die elektrolytische Zerlegung des Oxydes, sondern begünstigt auch aus leicht erklärlichen Gründen die Reduktion des Oxydes durch Kohle, wenn ein derartiges Gemisch in die Schmelze eingetragen wird. Ferner — führt der Verfasser aus — sei noch ein Punkt zu berücksichtigen. Durch die elektrolytische Wirkung wird Fluor frei, verbindet sich einerseits mit dem Mangan zu Manganfluorür, welches dann wieder elektrolytisch zersetzt wird, anderseits aber auch mit dem Kohlenstoff zu Kohlenstofftetrafluorür, welches letztere in folgender Weise wirkt:

$$2\,P_2Mn_3 + 3\,Mn + 3\,CF_4 = 4\,PF_3 + 3\,Mn_3C$$
$$SiO_2 + CF_4 = CO_2 + SiF_4$$
$$4\,PF_3 + 3\,SiO_2 = 3\,SiF_4 + 6O + 4\,P,$$

Der Phosphor soll so teilweise verflüchtigt werden, das Silicium fast ganz. Während beim Hochofenprozess der ganze Phosphor im reduzierten Metall verbleibt, wird hier ein grosser Teil entfernt, so dass es wahrscheinlich erscheint, dass man Produkte verarbeiten kann, die für den Hochofenprozess, weil zu unrein, nicht zu brauchen wären.

Die für die Elektrolyse nötige Energie berechnet Gin zu 3475 Kilowatt-Stunden per Tonne Ferromangan, bei Verarbeitung eines Erzes von der Zusammensetzung:

$6\,Mn_3O_4$,
$0{,}6\,F_3O_4$,
$3\,CaO$,
$6\,SiO_2$.

Wenn man die Elimination des Mangans nur durch die Elektrolyse vornähme, so brauchte man 7 bis 8 Volt per Ofen. Dieses hätte dann auch kolossale Dimensionen der Elektroden zur Folge. Es ist daher günstiger, den Prozess so auszuführen, dass die Trennung des Mangans gleichzeitig elektrolytisch und durch Reduktion mit Kohle von statten geht, indem man ein Gemisch von Oxyd und Kohle in das Bad einführt. Der Betrieb würde sich vorteilhafter gestatten und könnte man Oefen mit 30 Volt anwenden.

Es enthielt auf diese Weise hergestelltes Ferromangan nach Analysen von Gin folgende Bestandteile:

	I.	II.
Mn	84,63	83,50
Fe	7,90	8,74
Si	0,19	0,32
C	6,98	7,32
P	0,09	0,12

Die Oefen sollen so gross gebaut werden, dass sie 150 Kilowatt brauchen.

Der Verfasser giebt eine detaillierte Kalkulation über die etwaigen Betriebskosten, Installation, Bau u. s. w., einer Anlage zur elektrischen Ferromangan-Fabrikation in Orlu und kommt zum Schluss, dass unter Berücksichtigung der Amortisation die Tonne Ferromangan 204 Frs. kosten würde bei einer jährlichen Produktion von 20000 Tonnen. Als Vergleich

wird eine Kostenberechnung für die Herstellung von Ferromangan im Hochofen gegeben, und zwar an Orten, wo die Kohle nicht zu transportieren ist. Hiernach beliefen sich die Kosten für 1 Tonne Ferromangan auf 279 Frs., so dass die elektrische Gewinnung in Orlu somit bedeutend billiger käme, als die Erzeugung von Ferromangan im Hochofen in den Kohlenrevieren. v. K.

Ueber die elektrolytische Gewinnung und Fällung des Nickels handelt eine Mitteilung der Electr. World (**39**, 476. 1902), der wir folgendes entnehmen. Es wird zunächst ein Patent von Titus Ulke besprochen, das über die Trennung von Nickel und Kupfer aus der Legierung beider Metalle handelt. Der Prozess gilt insbesondere für die Verarbeitung eines verblasenen Kupfernickelsteines mit viel Kupfer und nicht über 20% Nickel, wie er aus den Erzen von Sudbury erhalten wird. Dieses Produkt wird in Anoden gegossen und unter Benutzung von Kupferkathoden in einem elektrolytischen Bade mit Kupfersulfat als Elektrolyten, welcher heiss gehalten ist, verarbeitet. Während Kupfer an der Kathode niedergeschlagen wird, bleibt das anodisch gelöste Nickel in Lösung, weswegen der Elektrolyt immer ärmer an Kupfer und reicher an Nickel wird.

Um die Zusammensetzung des Bades gleichmässig zu halten, wird nach Bedarf eine saure Kupfersulfat-Lösung entsprechend der Erschöpfung der Lauge an Kupfer zugegeben, während ein Teil des an Nickel angereicherten Elektrolyten periodisch entfernt wird.

Um aus der letzteren Lösung das Nickel zu gewinnen, versetzt man sie mit Ammoniumsulfat und lässt erkalten, wobei Nickelammoniumsulfat ausfällt. Das Metall kann nun erhalten werden, indem man dieses Produkt in Wasser auflöst, die Lösung durch Ammoniak alkalisch macht und heiss elektrolysiert. Hierbei werden Bleianoden benutzt, welche praktisch nicht angegriffen werden sollen.

Ferner wird aus dem Gebiet der Galvanoplastik des Nickels das Patent von Steinweg besprochen. Hiernach werden zur Fällung Formen besonderer Konstruktion aus Metallen oder passenden Legierungen angewandt, anstatt des sonst üblichen Materiales aus Wachs oder einer anderen, leicht schmelzbaren Mischung, welche wegen des heissen Elektrolyten nicht anwendbar sind. v. K.

Die elektrolytische Gewinnung des Kupfers aus Erzen von niedrigem Metallgehalt. Von N. S. Keith (Electr. Rev. **40**, 386. 1902). Die vorliegende Veröffentlichung befasst sich mit der Schilderung einer Kupferextraktions-Anlage (für Erze mit 0,5 bis 5% Cu), bei welcher das Kupfer mit verdünnter Schwefelsäure ausgelaugt und durch den elektrischen Strom niedergeschlagen wird. Da infolge des Eisengehaltes der Lauge bei der Fällung Ferrisulfat entsteht und diese Lösung wieder zum Laugen benutzt wird, so läuft der Prozess im wesentlichen auf den bekannten Prozess von Siemens & Halske hinaus. Ist also das geschilderte Verfahren seinen Grundprinzipien nach auch nicht neu, so ist es doch interessant als praktische Anwendung und Modifikation, und verdienen daher die Mitteilungen des Verfassers Beachtung.

Die von Keith erbaute Anlage befindet sich nicht weit von New York. Das Erz, welches das Ganggestein durchsetzt, besteht aus Kupferglanz, Malachit, Azurit, Kuprit und Eisenoxyd. Das Gestein ist hauptsächlich Sandstein. Das Erz wird zuerst in einem Steinbrecher, Gatesscher Konstruktion, vorgebrochen, gelangt dann in Erzbehälter, wo es getrocknet wird, und kommt dann zu weiterer Zerkleinerung auf Walzen. Das zerkleinerte Material fällt über geneigte Siebe aus Drahtgeflecht, wo das Grobe aufgefangen wird, um nochmals in einer Pulverisiermaschine zerkleinert zu werden, während der Sand und der Staub durchfallen. Das Gestein wird auf diese Weise so weit verjüngt, dass es durch ein Sieb von 900 Maschen auf den Quadratzoll geht. Eine derartige Zerkleinerung soll für die weitere Behandlung erforderlich sein. Es folgt jetzt eine Röstung, wobei ein Röstofen von 200 Fuss Länge und 10 Fuss Breite mit mechanisch getriebenem Röstkrähl und einem Durchsetzquantum von 125 Tonnen in 24 Stunden benutzt wird. Das Resultat ist ein Gemenge von Gangart, $CuSO_4$, CuO, FeO und Fe_2O_3. Dieses Produkt wird mit verdünnter Schwefelsäure ausgelaugt (5 bis 15% H_2SO_4).

Die Laugegefässe sind cylindrisch, 30 Fuss im Durchmesser, 6 Fuss hoch und fassen 125 bis 150 Tonnen gepulvertes Erz. Als Filterboden dient eine Lage grob zerkleinertes Gestein, hierauf kommt ein Baumwollgewebe. In der Mitte des Bodens der Laugegefässe, von denen es vier giebt, ist ein Rohr für den Abfluss der Lauge angebracht. Man laugt nun so lange, indem man immer wieder frische Lösung durchfliessen lässt, bis das Kupfer extrahiert ist. Anfangs ist der Kupfergehalt der abfliessenden Lauge gross und sinkt zum Schluss zu. Man nimmt die Laugung in den verschiedenen Gefässen nacheinander vor, so dass, während von einem Gefäss schwache Lauge abfliesst, man von dem anderen starke erhält. Die Lösungen von allen Gefässen vereinigen sich in einem Sammelbottich und ergänzen sich derart, dass die vereinigte Lauge die für die Elektrolyse geeignete Zusammensetzung hat. Ist die Extraktion erledigt, so wird das erschöpfte

Erz durch den Boden des Laugegefässes entfernt.

Die Fällung durch den elektrischen Strom geschieht in rechteckigen Holzgefässen, welche zum Schutz gegen die Wirkung des Elektrolyten entsprechend ausgekleidet sind. Sie sind so angeordnet, dass die Lauge von Nr. 1 zu Nr. 2, 3, 4 u. s. f., bis schliesslich zu Nr. 128 fliessen kann, von welchem letzteren sie dann in ein Sammelgefäss geleitet wird. Die Gefässe sind in sechs Reihen angeordnet; in jeder von diesen Reihen kann die Lauge, gemäss der Schwere, vom ersten bis zum letzten fliessen, da die Gefässe terrassenförmig übereinander angeordnet sind. Vom letzten Gefäss der Reihe muss indessen der Elektrolyt bis zum ersten der nächsten Reihe und so fort durch eine Pumpe gehoben werden. Die Elektroden in jedem Elektrolysiergefäss sind nach dem Multipelsystem geschaltet, während die einzelnen Gefässe in Serien von 128 angeordnet sind.

Um eine abnehmende Stromdichte zu ermöglichen, erhält jedes Gefäss die gleich grosse Strommenge, es werden aber zum Ende zu progressiv mehr Elektroden eingeschaltet, wodurch entsprechend der Erschöpfung der Lauge an Kupfer die Stromdichte geringer wird.

Bei einer Lösung von 6% Kupfer soll die Stromdichte 12 bis 20 Ampère pro Quadratfuss, bei einer solchen von 0,5% 3 Ampère pro Quadratfuss betragen. Die Spannung beträgt 1,87 Volt pro Gefäss. Anfangs sind die Anoden und Kathoden beide aus Blei. Durch die Wirkung des elektrischen Stromes wird die Kathode mit Kupfer, die Anode mit Bleisuperoxyd bedeckt. Wenn der Kupferniederschlag die Dicke von Kartonpapier hat, so wird er von der Bleikathode entfernt, und die beiden dünnen Blätter, durch Vernieten entsprechend vereinigt, können dann als Kathode ins Bad gehängt werden. Kohlenanoden erwiesen sich als nicht praktisch. Bei richtiger Behandlung werden die Bleianoden auch nicht sulfatisiert, und soll der Ueberzug von Bleisuperoxyd nur oberflächlich sein.

Ueber die Kosten der Anlage können noch keine genauen Angaben gemacht werden. Bald nach Eröffnung musste der Betrieb wieder infolge finanzieller Schwierigkeiten unterbrochen werden, doch soll er wahrscheinlich bald wieder aufgenommen werden. Nach den bisherigen Erfahrungen glaubt der Verfasser, annehmen zu können, dass die Kosten für die bergmännische und hüttenmännische Verarbeitung einer Tonne nicht mehr als $2\frac{1}{2}$ Dollar betragen werden. v. K.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Hauptversammlung in Würzburg 1902.

Die Hauptversammlung hat am 8. bis 10. Mai programmgemäss in Würzburg stattgefunden, und wird in der nächsten Nummer ein Bericht erscheinen. Hier sei nur hervorgehoben, dass der Beschluss gefasst worden ist, den Namen der Gesellschaft umzuwandeln in

Deutsche Bunsen-Gesellschaft

für angewandte physikalische Chemie

(bisher „Deutsche Elektrochemische Gesellschaft").

Der Verein Deutscher Chemiker hat unsere Gesellschaft zur Teilnahme an seiner diesjährigen Hauptversammlung, die vom 22. bis 24. Mai in Düsseldorf stattfindet, freundlichst eingeladen. Die Tagesordnung zu dieser Versammlung kann vom Geschäftsführer des Vereins Deutscher Chemiker, Herrn Direktor F. Lüty, Halle-Trotha, bezogen werden. Wir machen unsere Mitglieder besonders darauf aufmerksam, dass an die Versammlung eine grosse Anzahl von Besichtigungen angeschlossen sind.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 29. Mai einschliesslich) zu erheben.

Nr. 809. von Duttenhofer, Geheimrat, Rottweil; durch Wilhelm Ostwald.
„ 810. Knietsch, Dr. Rudolf, Ludwigshafen a. Rh., Badische Anilin- und Sodafabrik; durch Julius Wagner.
„ 811. Centralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen, Neu-Babelsberg bei Berlin; durch Wilhelm Ostwald.
„ 812. Sack, Michael, cand. chem., Karlsruhe; durch F. Haber.
„ 813. Hachija, Professor, Karlsruhe; durch F. Haber.
„ 814. Forssell, Dr. J., Elektrochemiker, Stockholm, Linneegatan 22; durch K. Elbs.

Adressenänderungen.

Nr. 243. Pfleger, jetzt: Frankfurt a. M., Diesterweg-Strasse 9.
„ 420. Weyer, jetzt: Direktor der Chemischen Fabrik Traine & Hellmers, Dellbrück bei Köln.
„ 485. Reuter, jetzt: Karlsruhe, Rudolphstrasse 21.
„ 755. Wickop, jetzt: Abteilungsdirektor bei Jean Szczepanik & Co., Société des Inventions, Wien, Prager Strasse 6—8.
„ 769. Labhardt, jetzt: Davy and Faraday Research Laboratory, Albemarle Street, London W.
„ 806. Burger, jetzt: München, Theresienstrasse 38.
„ 807. Moses, jetzt: National Battery Co., 366—382 Massachusetts Ave., Buffalo, N. Y., U. S. A.
„ 851. Billitzer, jetzt: Wien III/3, Reisnerstrasse 21.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Herausgegeben von der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft,

unter Leitung von

Prof. Dr. R. ABEGG-Breslau.

Verlag von WILHELM KNAPP in Halle a. S.

Nr. 21. | 22. Mai 1902. | VIII. Jahrgang.

Die Zeitschrift für Elektrochemie erscheint wöchentlich einmal an jedem Donnerstag im monatlichen Umfang von etwa 6 Bogen. Das Abonnement kostet vierteljährlich Mk. 4,—. Für Mitglieder der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft kostenfrei. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post (Post-Zeitungs-Katalog Nr. 8485), sowie die Verlagsbuchhandlung von Wilhelm Knapp in Halle a. S., Mühlweg 19, entgegen; Inserate werden für die dreigespaltene Petitzeile mit 30 Pfg. berechnet. Bei Wiederholungen tritt Ermässigung ein.

Die Adresse der Redaktion für Manuskripte u. s. w. ist: Professor Dr. R. Abegg, Breslau, Kaiser Wilhelmstrasse 70. Alle **geschäftlichen Zusendungen** werden an Herrn Privatdozent Dr. H. Danneel, Aachen, Theresienstrasse 19, erbeten. Von Originalarbeiten werden, wenn andere Wünsche **auf den Manuskripten** oder **Korrekturbogen** nicht geäussert werden, den Herren Autoren 25 Sonderabdrücke zugestellt.

Inhalt des einundzwanzigsten Heftes.

Namen- und Sach-Register.

(Fortsetzung umseitig.)

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 21. 22. Mai 1902. VIII. Jahrgang.

ÜBER DIE DEPOLARISATION DER WASSERSTOFF-ELEKTRODE DURCH KÖRPER DER AROMATISCHEN REIHE[1]).

Von *A. Panchaud de Bottens*.

(Mitteilung aus dem Elektrochemischen Laboratorium des eidg. Polytechnikums in Zürich.)

Beschreibung der Methode.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Potentialerniedrigung bestimmt, welche eine Wasserstoffelektrode bei Gegenwart von Körpern der aromatischen Reihe erleidet.

Molekularer Wasserstoff, der an eine platinierte Platinelektrode geleitet wird, erteilt dieser ein gleiches Potential, wie Wasserstoff im Augenblicke seiner Entladung aus H-Ionen bei der Zersetzungs-Spannung von Wasserstoff liefernden Körpern unter einer Atmosphäre Druck. Daraus kann geschlossen werden, dass die Eigenschaften des auf beiderlei Weise zur Verwendung kommenden Wasserstoffes identisch und daher zu denselben chemischen Reaktionen befähigt sind.

Einen Gegensatz hierzu bildet aber der unter Anwendung von verschiedenen Spannungen elektrolytisch entwickelte Wasserstoff, weil dieser unter verschiedenen Drucken entwickelt wird und demgemäss zu verschiedenen Reaktionen Veranlassung geben kann, die sich, wie Haber gezeigt hat, abstufen lassen. Nach der hier angewendeten Methode kann nur die Reduktionsstufe erreicht werden, die sich von selbst mit H_2 von 1 Atmosphäre an einer Wasserstoffelektrode ausbildet. Zur Ausführung der Versuche wurde Wasserstoff an eine platinierte Platinelektrode geleitet, diese gegen eine Ostwaldsche $n/10\,KCl$-Elektrode geschaltet und die elektromotorische Kraft bestimmt. Hierauf wurde der auf seine depolarisierende Wirkung zu prüfende Körper zum Elektrolyten hinzugefügt. Hierbei beobachtet man im gleichen Augenblicke ein Fallen der E. K., die nach einiger Zeit zum Stillstand kommt. Sorgt man durch Umrühren des Elektrolyten für Erneuerung des Depolarisators an der Elektrode, so hält sich das Potential ziemlich lange konstant, bis der Depolarisator in der Elektrode so verarmt ist, dass dieselbe sich durch weiteres Zuleiten von Wasserstoff wiederum mit diesem Gase sättigen kann. Dies giebt sich dann in einem Steigen des Potentials in der Richtung nach dem des Wasserstoffs kund. In vielen Fällen wird der Depolarisator in der Elektrode so weit aufgebraucht, dass das ursprüngliche Wasserstoffpotential innerhalb der Beobachtungszeit wieder erreicht wird. In andern Fällen war dies nicht der Fall, sei es, dass die Zeit, nach welcher der Depolarisator verbraucht sein würde, eine viel über die Beobachtungszeit hinausgehende ist, sei es, dass die entstehenden Reduktionsprodukte einen Eigeneinfluss[1]) auf das Potential ausüben, so dass das Wasserstoffpotential sich überhaupt nicht wieder herstellen kann.

Es drängte sich die Frage auf, ob sich durch Aufzeichnen der E. K. nach bestimmten Zeiträumen Kurven charakteristischen Verlaufes erzielen liessen, in denen eine Beziehung der Reaktionsgeschwindigkeit zum Potential sich finden lasse.

Als Abscisse wurde die Zeit, als Ordinate das Potential aufgetragen. Es zeigt sich jedoch eine grosse Abweichung zwischen den einzelnen Kurven, obwohl peinliche Sorgfalt sowohl auf Reinheit des zu untersuchenden Körpers als auch der Elektrode, wie auf die Einflussgeschwindigkeit, Temperatur und Konzentration verwendet wurde. Dies gab Veranlassung, in der Folge von der Konstruktion solcher Kurven Abstand zu nehmen, das Potential jedoch nur so lange zu beoachten, als ein weiteres Sinken nicht mehr, dagegen ein stetiges Steigen wahrzunehmen war.

Im experimentellen Teil sind einige der Ergebnisse solcher Kurvenbeobachtungen von Nitro- und Nitrosokörpern wiedergegeben.

Die Kurven der Nitrokörper zeigen in ihrem Verlauf nichts Charakteristisches; dagegen ersieht man aus denen der Nitrosokörper folgendes: das tiefste Potential bleibt einige Zeit konstant,

1) Auszug aus der gleichnamigen Inaugural-Dissertation Zürich (Halle a. S. 1902) des Verfassers, bearbeitet von Richard Lorenz.

1) Siehe die weiter unten besprochenen „vier Fälle an Gaselektroden“ nach R. Lorenz.

steigt dann rasch an, um dann in eine Zone zu gelangen, in der es hin- und herschwankt. Dies beobachtet man besonders gut, wenn der Elektrolyt sich in Ruhe befindet, wenn also kein frischer Depolarisator an die Elektrode gelangt, sondern nur der in der Elektrode befindliche sich aufbraucht. Erhält man jedoch den Elektrolyten durch strömenden Wasserstoff in Bewegung, so bleibt das Potential ziemlich lange konstant und beginnt regelmässig anzusteigen. Die aufsteigende Kurve verläuft dann linear. In dem Maasse, als die Konzentration des Depolarisators in der Elektrode abnimmt, steigt das Potential allmählich an gegen dasjenige des Wasserstoffes; so geschieht es dann, dass das Wasserstoffpotential erreicht ist, bevor überhaupt der Depolarisator im Elektrolyten ganz aufgezehrt ist.

Diese letztere Thatsache zeigt, dass die Erreichung des H-Potentiales auf eine völlige Reduktion im Elektrolyten nicht schliessen lässt. Da es solchergestalt nicht möglich war, auch durch kräftiges Umrühren des Elektrolyten das depolarisierte Potential in der Elektrode konstant zu halten und so gleichzeitig im Elektrolyten grössere Mengen des Reduktionsproduktes anzuhäufen, so wurde darauf verzichtet, eine nähere Untersuchung der Reduktionsprodukte auszuführen. Haber[1]) hat dargelegt, dass jede Reduktion eines Depolarisators, ausgeführt bei demjenigen Potential, welches dieser einer Platinelektrode gegenüber zeigt, zu einem einheitlichen Produkt führt. Die von mir angewendete Methode lässt sich aus den angegebenen Gründen zu diesem Zwecke nicht verwenden. Will man praktische Reduktionsprozesse so durchführen, dass einheitliche Endprodukte entstehen, so hat man nach der von Haber angegebenen Methode zu verfahren. Auf eine Feststellung der Reduktionsprodukte konnte ich um so eher verzichten, als diese von Elbs und seinen Schülern für eine ausserordentlich grosse Zahl von Nitrokörpern analytisch bestimmt wurden und es Haber gelungen war, auf Grund dieser Befunde und des Thatsachenmaterials, das Bamberger, Häussermann und Gattermann zusammengetragen, ein Reaktionsschema aufzustellen, nach welchem die Reduktion von Nitrokörpern — in schwach alkalischer oder schwach saurer Lösung — vor sich geht.

Es kommt hinzu, dass der Verlauf der Kurven keineswegs ein so einfacher ist, als nach oben auseinander gesetzter Theorie es den Anschein haben sollte. Bei denjenigen Kurven, bei welchen das Potential des Wasserstoffes innerhalb der Beobachtungszeit nicht wieder erreicht wurde (Nitrokörper) sind eine Reihe von eigentümlichen Störungen vorhanden. Es zeigt sich, dass die Löslichkeit des Depolarisators auf den Verlauf der Kurven von Einfluss ist.

Wie schon öfter bemerkt wurde, wurden Nitro-, Nitroso- und Azokörper untersucht, Körper, die sich durch eine mehr oder minder grosse Schwerlöslichkeit in wässeriger Säure oder Alkali auszeichnen. Giebt man die alkoholische Lösung des Depolarisators zum Elektrolyten, so findet Emulsion statt; alsdann scheidet sich der Körper gemäss seiner Unlöslichkeit wieder aus. Beobachtet man nun gleichzeitig das Galvanometer, während man die Lösung eines Nitrokörpers, der die Eigenschaft hat, in Berührung mit wässeriger Lösung nicht sofort sich auszuscheiden, so sieht man, dass der tiefste Punkt der E. K. nur kurze Zeit konstant innegehalten wird, dass sie innerhalb 1 bis 3 bis 5 Minuten rasch ansteigt, um erst dann in dem Maasse langsam sich zu verändern, als die chemische Konzentrationsveränderung, die Reduktion, einsetzt. Diese rasche Aenderung während der kurzen Zeit entspricht der Ausscheidung. Besonders auffallend war diese Erscheinung bei der Untersuchung der Azokörper. Und hier konnte sie besonders gut beobachtet werden, infolge der hochgradigen Schwerlöslichkeit dieser Körpergruppe. Es war geradezu möglich, den Gang des Galvanometers in Uebereinstimmung mit dem Augenschein der mehr und mehr vor sich gehenden Abscheidung des Depolarisators zu finden. Ein objektiver Beweis für die Behauptung der Abhängigkeit des Potentials von der Löslichkeit und Abscheidung des Depolarisators liess sich an dem Azobenzol erbringen. Giebt man eine gesättigte alkoholische Lösung von Azobenzol zu der in Schwefelsäure tauchenden Wasserstoffelektrode, so fällt das Potential der Elektrode auf einen sehr tiefen Wert herab, trotzdem sich durch das Vermischen der Lösungen eine Emulsion

1) Zeitschr. f. Elektrochemie **6**, 506.

von Azobenzol gebildet hat. In den nächsten Augenblicken scheidet sich aus der Emulsion festes Azobenzol aus, und gleichzeitig steigt das Potential der Wasserstoffelektrode an, um sich dann auf einen konstanten, lang andauernden Wert einzustellen, der aber nicht die Höhe des ursprünglichen Wasserstoffpotentials besitzt. Das sich so ausbildende Potential entspricht der Konzentration des sich noch in der Lösung befindlichen Azobenzols, also der gesättigten Lösung von Azobenzol unter den gegebenen Umständen. Dass dies letztere wirklich der Fall ist, ergab sich aus folgendem Versuch: Eine H_2SO_4, die 10% Alkohol enthielt (entsprechend der Zusammensetzung des angewendeten Elektrolyten), wurde mit Azobenzol bis zur Sättigung geschüttelt, darauf wurde 1 ccm von dieser Lösung in das Gefäss eingebracht und die Depolarisation gemessen. Ich erhielt sofort und für sehr lange Zeit das hohe Potential, das sich in den früheren Versuchen nur allmählich ausgebildet hatte, als sich der Ueberschuss der gelösten Substanz aus der Emulsion ausschied.

Solche Uebersättigungserscheinungen mögen wohl die Ursache abgegeben haben zu den so oft auftretenden Unregelmässigkeiten in den Potentialen, die die Arbeit zu einer sehr mühevollen gestalteten und mich veranlassten, von Zeit zu Zeit stets wieder Kontrollversuche vorzunehmen.

Man könnte nun glauben, eine genaue Beobachtung könnte dadurch gesichert werden, dass für eine genügende Lösung des Depolarisators im Elektrolyten gesorgt würde, indem genügend Lösungsmittel verwendet würde. Dies konnte so eingerichtet werden, dass von Anfang an in einem stark alkoholhaltigen Elektrolyten das Wasserstoffpotential bestimmt, alsdann die Lösung des Depolarisators zugegeben und abermals das Potential bestimmt wurde. Bei diesen Untersuchungen kam normale Kalilauge, die 50% Alkohol enthielt, zur Verwendung.

Die Bestimmung des Wasserstoffpotentials in einem Elektrolyten erwähnter Zusammensetzung machte keine grossen Schwierigkeiten, wenngleich die Einstellung zur Konstanz eine ausserordentlich träge war. Wurde nun der Depolarisator zugefügt, so erfolgte wohl völlige Lösung desselben, jedoch war unvermuteterweise die Erniedrigung der E. K. nicht so gross, als wenn bloss ein ganz geringer Bruchteil des Depolarisators gelöst gewesen wäre. Einzig und allein für das Azobenzol habe ich eine tiefere Erniedrigung der E. K. bei den hohen Konzentrationen beobachten können. Die Ursache dieser Erscheinung, die besonders bei den Nitro-, Nitrosokörpern und Nitrosaminen zu Tage trat, ergab sich in der Anwesenheit der grossen Menge von Alkohol, der die Einstellung der tiefsten E. K. mit Sicherheit ausserordentlich verlangsamt, so dass bei keinem der untersuchten Nitro-, Nitrosokörper und Nitrosamine das Potential erreicht wurde, welches sich ohne Aufwendung von Alkohol bloss mit einem Bruchteil von gelöstem Depolarisator ausgebildet hatte.

Es erinnert diese Erscheinung an die Vergiftungsphänomene, die sich am kolloïdalen Platin zeigen, dessen fermentative Wirkung durch Blutgifte vernichtet wird[1]).

Diese Fragen bewogen mich, systematisch zu untersuchen, in welchem Grade die Konzentration das Potential zu beeinflussen vermöchte, und ich unternahm es daher, für mindestens je einen Körper der drei Hauptgruppen in mindestens vier Verdünnungen die Depolarisationswerte zu bestimmen.

Im allgemeinen zeigen sämtliche in dieser Richtung untersuchten Körper das eigentümliche Verhalten, dass in den extremen Verdünnungen (grösste und kleinste) Aenderungen innerhalb einer Zehnerpotenz keine grossen Abweichungen im Potential hervorzubringen vermögen, dass jedoch bei mittleren Konzentrationen eine starke Beeinflussung des Potentials sich geltend machte. Ich habe für einen einzigen Körper, das Trinitrophenol (Pikrinsäure), eine genaue Kurve der Abhängigkeit des Potentials von der Konzentration bei zwölf verschiedenen Verdünnungen konstruiert. Die Zone des steilsten Verlaufes der Kurve ist auch die Zone der grössten Abhängigkeit von der Konzentration.

Die Frage, was stellt der beim Zusatz eines reduzierbaren Körpers hervorgebrachte Potentialabfall an der Wasserstoffelektrode dar, muss einerseits zusammenhängen mit den Er-

1) Bredig, Zeitschr. f. phys. Chemie, Jubelband **31**, 258.

scheinungen der elektrolytischen Reduktionsgeschwindigkeit in ihrer dynamischen Betrachtung, wie dieselbe durch die grundlegenden Arbeiten Habers angebahnt worden ist, anderseits kommt aber die Natur der Gaselektroden hierbei in Betracht. Was die letztere anbetrifft, so hat Lorenz im Jahre 1899 gelegentlich einer Arbeit von V. Höper über die E. K. des Kohlenoxyds folgende vier Möglichkeiten unterschieden, die sich an Gaselektroden abspielen können:

1. Ein Ionen lieferndes Gas geht in seine Ionen (reine Nernstpotentiale) über. Beispiel: Wasserstoff liefert Wasserstoffionen.
2. Das elektromotorisch aktive Gas wird durch ein elektromotorisch inertes Gas verdünnt, das auf dasselbe überdies keinerlei chemische Einwirkung ausübt. Das entstehende Potential ist dann ein Partialdruckpotential (Verdünnungspotential).
3. Mischt man zwei elektromotorisch wirksame Gase miteinander, so kommen beide, sei es, dass sie chemisch aufeinander reagieren oder nicht, in elektromotorische Wirksamkeit, und das erhaltene Potential ist ein mehr oder weniger kompliziertes Mischpotential. Ein solches entsteht z. B. beim Aufleiten von Knallgas auf eine platinierte Elektrode oder von Luft auf eine *H*-Elektrode.
4. Von den beiden Gasen ist nur eines elektromotorisch wirksam, hingegen vereinigen sich die Gase durch chemische Affinität.

   In diesem Falle wird elektromotorisch wirksames Gas genau wie in Fall 2 einfach verdünnt, und da diese Verdünnung auf chemischem Wege geschieht, werden die Potentiale chemische Verdünnungspotentiale genannt. Bei diesen ist der Partialdruck variabel und hat als Grenze diejenige, welche dem sich verbindenden Körper in dem Gleichgewichtszustande der Verbindung zukommt.

Von diesen vier Fällen können ferner mehrere sich gleichzeitig an der Gaselektrode abspielen, so dass Vorgänge und Potentiale von ausserordentlicher Komplikation denkbar sind.

Im Lichte dieser Theorie betrachtet, können die Vorgänge an den Elektroden, die in der vorliegenden Arbeit untersucht wurden, etwa folgendermaassen aufgefasst werden. Nehmen wir zunächst an, der zugesetzte Körper sei an sich elektromotorisch unwirksam, wohl aber sei er ein durch Wasserstoff reduzierbarer Körper; in diesem Falle wird er sich unter der katalytischen Einwirkung des Platinmohres an der Platinmohrschicht, die zunächst mit Wasserstoff unter Atmosphärendruck gesättigt ist, verbinden; da die Sättigungsgeschwindigkeit des Platinmohrs mit Wasserstoff unter Atmosphärendruck eine bedeutend kleinere ist, als die Geschwindigkeit, mit der der Depolarisator den Wasserstoff aufzehrt, so wird das Platinmohr, in welchem sich die elektromotorische Wirksamkeit des Wasserstoffs vollzieht, an diesem Gase verarmen. Ist die Geschwindigkeit der Depolarisation sehr gross, so kann diese Verarmung theoretisch bis zum Gleichgewichtszustand der depolarisierenden Reaktion erfolgen. Im allgemeinen wird aber die Reduktionsgeschwindigkeit nicht gross genug sein, um diesen Gleichgewichtszustand zu erreichen. Das entstehende tiefe Potential wird also einer Differenzwirkung zwischen der Geschwindigkeit der Wiederaufladung des Platinmohrs aus dem Gasraum und der Depolarisationsgeschwindigkeit darstellen. Die verschiedenen so entstehenden Potentiale werden chemische Verdünnungspotentiale darstellen. Es können aber auch bei der Entstehung des beobachteten Potentials noch andere Umstände mitwirken. Es ist nämlich durchaus nicht ausgeschlossen, dass sowohl dem zu untersuchenden Körper als dessen Reduktionsprodukten Eigenpotentiale zukommen, und in diesem Falle werden sich diese mit dem durch Verarmung hervorgerufenen Wasserstoffpotential mischen. Es wird also dann statt des chemischen Verdünnungspotentiales ein Mischungspotential auftreten. Auf die nähere Aufklärung und Unterscheidung dieser einzelnen Vorgänge bei den einzelnen Körpern konnte in der vorliegenden Arbeit nicht näher eingegangen werden. Es wurden nur die durch diese verschiedenen Umstände entstehenden Depolarisationswerte namentlich in Rücksicht auf die verschiedenen Körperklassen dem absoluten Werte nach bestimmt, damit man zunächst darüber orientiert sei, ob und welcher Zusammenhang zwischen den Depolarisationswerten und den Körperklassen vorhanden ist. Dieser absolute Wert repräsentiert immerhin ein gewisses Maass

der Reduzierbarkeit der Körper durch die Wasserstoffelektrode bei Gegenwart von Platinmohr.

Die gemessene Grösse ist im folgenden als „Depolarisationswert“ bezeichnet. Als das positive Resultat ergab sich ein Zusammenhang der Depolarisationswerte mit der chemischen Natur der Körper, so dass also die oben auseinander gesetzten, das Potential störenden und komplizierenden Umstände offenbar bei den verschiedenen Gruppen in ähnlicher Weise ausgebildet werden.

Fig. 106.

Die Arbeitsmethode.

Der Apparat, welcher zur Messung der Depolarisation diente, setzte sich folgendermaassen zusammen:

Ein cylindrisches Gefäss *A* von 11 cm Höhe und 2 cm lichter Weite besass in etwa 2 cm Höhe über dem gewölbten Boden ein seitliches verkehrt **U**-förmig gebogenes Ansatzrohr von 1 bis 3 mm lichter Weite *a*. Das Ende dieses Glasrohres war etwas verjüngt, schief abgeschnitten und endigte ungefähr 1 cm über dem Boden. Im obersten Teile des Glasbügels war ein Glashahn *b* eingeschliffen. In dieses Cylindergefäss passte ein dreifach durchbohrter Kautschukpfropfen, dessen eine Oeffnung ein kurzes Glasrohr zur Aufnahme des Elektrodenstieles *e* enthielt, durch dessen zweite Oeffnung die Zuleitung des Wasserstoffes *w* ging, während in die dritte ein Scheidetrichter so gesteckt wurde, dass dessen untere Mündung gerade in der Höhe der Abzweigung des Ansatzrohres *S* endigte. Die Wasserstoffzuleitung lief in eine feine Kapillare aus. Das Ansatzrohr tauchte in ein kleines cylindrisches Gefäss *B*, welches durch einen doppelt durchbohrten Kautschukpfropfen festgehalten wurde; in dieses tauchte durch die zweite Kautschukbohrung das Heberrohr *h* einer Ostwaldschen $^{1}/_{10}$ n. Kalomel-Elektrode *C*.

Der Apparat wurde bis fast zum Rande des Gefässes in einen Thermostaten gestellt. Die Temperatur wurde durch einen Toluolregulator auf 35^0 C. konstant erhalten.

Der zur Verwendung gelangte Wasserstoff wurde lange Zeit in einem Kippschen Apparate aus Zink und Salzsäure entwickelt. Er passierte Waschflaschen, die mit Permanganat, Kupfersulfat zur Oxydation von Kohlenwasserstoffen und Absorption von Antimon-, Arsen- und Schwefelwasserstoff gefüllt waren. Alsdann

wurde er vor Eintritt in den Apparat zum Vorwärmen durch eine Bleischlange geleitet, die sich im Thermostaten befand.

Später wurde derselbe einer Bombe entnommen und vor Eintritt in den Elektrolyten mit alkalischer Pyrogallol-Lösung gewaschen. In n/1 H_2SO_4 betrug das H-Potential 0,395 — 0,401,

„ n/1 KOH 35° C. 1,11,
„ n/1 CH_3COOH 0° C. 0,40,
„ 4 n/CH_3COONa 0° C. 0,873,
„ 4 n/CH_3COOH 35° C. . . . . 0,451.

Der Messapparat.

Der Apparat, welcher zur Messung der E.K. diente, bestand aus einem D'Arsonval-Galvanometer mit Spiegelablesung mittels Fernrohr. Die Schaltung ergiebt sich aus beistehender Figur. Sie besteht aus einer Wippe I, einem Kommutator C und einem doppelpoligen Unterbrecher U. Bei Stellung o der Wippe I ist der Depolarisationsapparat eingeschaltet, bei Stellung U das Normalelemet N zur Aichung des Galvanometers. Von I geht der Strom zum Kommutator C, dann zum Unterbrecher, von da zum Galvanometer, welchem ein passender Ballastwiderstand vorgeschaltet ist. Dieser betrug 1030000 Ohm. Es berechnet sich daraus die Empfindlichkeit des Galvanometers zu $2,3 \times 10^{-9}$ Amp. pro Millimeter der Skala. Das Galvanometer wurde mittels eines Normalclarks geaicht, das von Zeit zu Zeit mit einem Normalclark der Reichsanstalt verglichen wurde.

Fig. 107.

Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt:

Nachdem die Gefässe in der beschriebenen Weise zusammengesetzt worden waren, wurde ein Wasserstoffstrom so lange an die Elektrode geleitet, bis ein weiteres Steigen der E. K. nicht mehr zu beobachten war. Man gewahrte nun, dass, wenn einmal der höchste Punkt der E. K. eingetreten, bald ein Sinken um einige Milli-Volt bemerkbar ist, worauf alsdann Konstanz eintritt. Es wird alsdann 1 ccm einer molekularen Lösung des zu untersuchenden Depolarisators in absolutem Alkohol durch den Scheidetrichter gegeben, der Hahn geöffnet, einfliessen gelassen und zur Messung der Glashahn am U-förmigen Ansatzrohr geöffnet. Es findet nun ein bald langsameres, bald rascheres Sinken der E. K. statt, bis zu einem tiefsten Punkt. Es wurde nun bei Nitrokörpern das Potential ununterbrochen während zwei Stunden beobachtet unter Notierung der E. K. nach je 5 Minuten; bei Nitrosokörpern war eine Beobachtung und Notierung nach je 30 Sekunden notwendig.

Berechnung der Werte.

Durch Subtraktion der tiefsten E. K. der Kette: H Pt Depolarisator H_2SO_4 KCl $HgCl$ Hg von der E. K. der Kette: H Pt H_2SO_4 KCl $HgCl$ Hg ergiebt sich direkt die Erniedrigung der E. K. des H durch den Depolarisator. Unter Berücksichtigung der Richtung des Stromes ergiebt sich aus der algebraischen Summe aus dem Einzelpotential der $^1/_{10}$ n. Calomelelektrode = 0,616 und der E. K. der Kombination, das Einzelpotential des Wasserstoffes.

Die Werte sind angegeben in Volt. In den Tabellenüberschriften bedeutet

E. K. = Elektromotorische Kraft,
E. P. = Einzelpotential des Wasserstoffes,
D. W. = Depolarisationswert

Das Untersuchungsmaterial.

Zur Untersuchung gelangten 53 Körper, von denen sich eine Depolarisation an der Wasserstoffelektrode erwarten liess, und zwar wurde die Untersuchung in zweierlei Weise durchgeführt:

1. In Rücksicht auf die Aenderung der Depolarisation mit der Zeit,
2. in Rücksicht auf die Aenderung der Depolarisation mit der Konzentration des Depolarisators.

Diese Versuche wurden in normaler Schwefelsäure als Elektrolyt ausgeführt Da sich, wie schon oben auseinandergesetzt, bei der Messung der Depolarisation mit der Aenderung der Zeit keine Gesetzmässigkeit erkennen liess, wurde

in der Folge bei sämtlichen untersuchten Substanzen ausschliesslich nur der grösste sich einstellende Depolarisationswert bestimmt. Diese Untersuchungen wurden dann in schwefelsaurer Lösung (n/1), in Kalilauge (n/1), teilweise in Essigsäure verschiedener Konzentrationen bei 35⁰ und, wo nötig, bei 0⁰ ausgeführt.

Die untersuchten Körper gehören sechs Klassen an:

- Nitrokörper,
- Nitrosokörper,
- Azokörper,
- Nitrosamine,
- Diazoniumkörper,
- Isodiazokörper (Isodiazohydroxyde).

Die elektromotorische Kraft ist als Ordinate, die Zeit als Abscisse aufgetragen.

Tabelle I.
m-Nitrophenol.
Elektrolyt n/1 H_2SO_4. Richtung des positiven Stromes vom H zum Hg.

t	E. K.	E. P.	D. W.
0	0,06	— 0,551	0,338
3	0,088	— 0,518	0,314
5	0,091	— 0,524	0,310
10	0,097	— 0,524	0,309
15	0,096	— 0,519	0,305
20	0,099	— 0,516	0,302
25	0,101	— 0,514	0,300
30	0,105	— 0,511	0,296
35	0,106	— 0,509	0,295
40	0,108	— 0,507	0,295
45	0,109	— 0,506	0,293
50	0,110	— 0,505	0,293
55	0,111	0,504	0,291
60	0,112	— 0,500	0,290
65	0,116	- 0,498	0,289
70	0,118	— 0,518	0,285

Tabelle II.
o-Nitranilin.
Elektrolyt n/1 H_2SO_4. Der Strom geht in der Kette vom Wasserstoff zum Quecksilber.

t	E. K.	E. P.	D. W.
0	0,096	— 0,520	0,302
2	0,113	— 0,503	0,285
7	0,122	— 0,494	0,276
12	0,128	- 0,488	0,270
25	0,139	— 0,477	0,259
30	0,141	— 0,475	0,257
35	0,141	— 0,475	0,257
60	0,142	— 0,473	0,256
70	0,141	0,475	0,257
75	0,141	— 0,475	0,268
85	0,142	— 0,473	0,267
95	0,140	— 0,475	0,266
105	0,142	— 0,473	0,258
115	0,142	— 0,473	0,256
140	0,147	0,469	0,251
200	0,149	— 0,467	0,249
245	0,171	— 0,445	0,228

Fig. 108. (Zu Tabelle I. *m*-Nitrophenol.)

Fig. 109. (Zu Tabellen II u. III. Orthonitranilin.)

Tabelle III.
Orthonitranilin.
Elektrolyt n/1 H_2SO_4. Richtung des positiven Stromes vom H zum Hg.

t	E. K.	E. P.	D. W.
0	0,081	— 0,535	0,315
1	0,094	— 0,522	0,302
3	0,112	— 0,418	0,284
10	0,112	— 0,488	0,284
15	0,115	— 0,488	0,281
20	0,116	— 0,488	0,280
25	0,118	— 0,488	0,278
30	0,121	— 9,488	0,275

t	E. K.	E. P.	D. W.
40	0,121	— 0,488	0,275
45	4,123	— 0,488	0,275
50	0,123	0,487	0,273
55	0,123	— 0,487	0,273
60	0,124	— 0,587	0,273
65	0,125	— 0,487	0,271
70	0,124	— 0,487	0,272
75	0,126	— 0,487	0,270
95	0,126	— 0,487	0,270
100	0,127	— 0,487	0,269
105	0,127	— 0,486	0,264
225	0,132	— 0,486	0,262
230	0,134	— 0,486	0,262
335	0,138	— 0,486	0,258
380	0,140	— 0,486	0,256

t	E. K.	E. P.	D. W.
20	0,253	— 0,363	0,144
25	0,258	— 0,358	0,139
30	0,261	— 0,355	0,136
55	0,285	— 0,331	0,112
75	0,318	— 0,298	0,079
b. 0	0,186	— 0,430	0,211
5	0,212	— 0,404	0,185
10	0,246	— 0,370	0,151
15	0,270	— 0,340	0,120
45	0,301	— 0,315	0,096
70	0,321	— 0,295	0,076
c. 0	0,321	— 0,295	0,076
30	0,323	— 0,293	0,074
60	0,323	— 0,294	0,075

Fig. 110. (Zu Tabelle IV. Azobenzol.)

Fig. 111. (Zu Tabelle V. *p*-Nitroso-*m*-Oxyphenyl-*p*-Tolylamin.)

Tabelle IV.

Azobenzol.

Elektrolyt n/1 H_2SO_4. Richtung des Stromes $H \longrightarrow Hg$.

Beim Einführen der Azobenzol-Lösung bemerkt man ein rasches Sinken der E. K., die jedoch ebenso rasch wieder steigt, um bei einem Werte von etwa 0,32 Volt lange Zeit zu bleiben.

t	E. K.	E. P.	D. W.
a. 0	0,219	— 0,397	0,178
2	0,224	— 0,392	0,173
5	0,224	— 0,392	0,173
10	0,229	— 0,387	0,168
15	0,248	— 0,368	0,149

Tabelle V.

p-Nitroso-*m*-Oxyphenyl-*p*-Tolylamin.

(Diesen Körper verdanke ich der Freundlichkeit des Herrn Dr. L. Veillon.)

(cf. Inauguraldissertation, Zürich 1901.)

Elektrolyt n/1 H_2SO_4. Richtung des Stromes vom Quecksilber zum Wasserstoff.

t	E. K.	E. P.	D. W.
0	(—) 0,090	— 0,706	0,486
2	(—) 0,090	— 0,706	0,486
5	(—) 0,092	— 0,708	0,488
10	(—) 0,085	— 0,701	0,481
15	(—) 0,068	— 0,684	0,464
20	(—) 0,037	— 0,653	0,433
25	+ 0,010	— 0,605	0,376

t	E. K.	E. P.	D. W.
30	+ 0,063	— 0,552	0,332
35	+ 0,089	— 0,526	0,307
40	+ 0,178	— 0,439	0,219
42	+ 0,212	— 0,413	0,183
45	+ 0,238	— 0,377	0,187
48	+ 0,278	— 0,337	0,117
50	+ 0,304	— 0,311	0,091

Tabelle VIa.

p-Nitrosoanilin.

Elektrolyt n/1 H_2SO_4. — Zeichen vor der E.K. bedeutet Richtung des + Stromes *Hg* ⟶ *H*; + Zeichen *H* ⟶ *Hg*.

t	E. K.	E. P.	D. W.
0	(—) 0,125	— 0,741	0,528
5	(—) 0,127	— 0,743	0,530
15	(—) 0,123	— 0,739	0,526
20	(—) 0,118	— 0,734	0,521
23	(—) 0,117	— 0,733	0,520
35	(—) 0,112	— 0,728	0,515
40	(—) 0,107	— 0,723	0,510
45	(—) 0,109	— 0,725	0,512
50	(—) 0,106	— 0,722	0,509
55	(—) 0,103	— 0,719	0,506
65	(—) 0,098	— 0,714	0,501
70	(—) 0,092	— 0,708	0,495
75	(—) 0,087	— 0,703	0,490
80	(—) 0,082	— 0,698	0,485
85	(—) 0,078	— 0,694	0,481
90	(—) 0,067	— 0,683	0,470
95	(—) 0,061	— 0,677	0,464
100	(—) 0,048	— 0,664	0,451
105	(—) 0,037	— 0,655	0,440
110	(—) 0,015	— 0,633	0,418
115	+ 0,055	— 0,561	0,347
120	+ 0,087	— 0,529	0,315
125	+ 0,123	— 0,495	0,279
130	+ 0,129	— 0,487	0,274
140	+ 0,207	— 0,409	0,195
280	+ 0,310	0,306	0,092
310	+ 0,396	— 0,220	0,007

Fig. 112. (Zu Tabellen VIa u. VIb. *p*-Nitrosoanilin.)

Tabelle VIb.

p-Nitrosoanilin.

Elektrolyt n/1 H_2SO_4. Richtung des Stromes in der Kette *Hg* ⟶ *H*.

Beobachtet wurde, während der Elektrolyt durch Wasserstoff durchgerührt wurde, $H = 0,398$.

t	E. K.	E. P.	D. W.
0	(—) 0,133	— 0,748	0,530
5	(—) 0,136	— 0,751	0,533
15	(—) 0,135	— 0,750	0,532
30	(—) 0,131	— 0,747	0,529
35	(—) 0,127	— 0,743	0,525
45	(—) 0,123	— 0,741	0,521
50	( ) 0,120	— 0,788	0,510
65	(—) 0,097	— 0,713	0,495
75	(—) 0,080	— 0,696	0,478
85	(—) 0,037	— 0,652	0,434
95	+ 0,172	— 0,444	0,225
100	+ 0,259	— 0,357	0,139
102	+ 0,312	— 0,304	0,085
107	+ 0,360	— 0,256	0,037
112	+ 0,380	— 0,236	0,017
116	+ 0,384	— 0,232	0,013
120	+ 0,389	— 0,227	0,008

Tabelle VIIa.

p-Nitrosodiphenylamin.

Beobachtungen alle 30 Sekunden.

E. K.	E. P.	D. W.
— 0,125	— 0,741	0,522
— 0,081	— 0,697	0,478
+ 0,034	— 0,581	0,362
+ 0,101	— 0,515	0,295
+ 0,136	— 0,480	0,260
+ 0,165	— 0,450	0,231
+ 0,180	— 0,436	0,216
+ 0,195	— 0,421	0,202
+ 0,203	— 0,413	0,193
+ 0,197	— 0,419	0,199
+ 0,186	— 0,430	0,210
+ 0,195	— 0,421	0,202
+ 0,186	— 0,430	0,210
+ 0,197	— 0,419	0,19

Tabelle VIIb.

p-Nitrosodiphenylamin.

E. K.	E. P.	D. W.
(—) 0,128	— 0,744	0,525
(—) 0,122	— 0,738	0,519
(—) 0,069	— 0,687	0,466
+ 0,058	— 0,558	0,338
+ 0,107	— 0,509	0,289
+ 0,136	— 0,480	0,260
+ 0,160	— 0,450	0,237
+ 0,174	— 0,442	0,222
+ 0,174	— 0,442	0,222
+ 0,189	— 0,427	0,227
+ 0,226	— 0,390	0,170
+ 0,221	— 0,395	0,175
+ 0,226	— 0,390	0,170
+ 0,221	— 0,375	0,175
+ 0,238	— 0,378	0,158
+ 0,232	— 0,384	0,164

Fig. 113. (Zu Tabellen VIIa u. VIIb. *p*-Nitrosodiphenylamin.)

An die vorstehenden Tabellen, welche die Aenderungen des E. K. und des daraus berechneten Depolarisationswertes mit der Zeit vor Augen führen, seien einige Worte angeknüpft.

Die Vorgänge, welche durch sie veranschaulicht werden, noch mehr jedoch durch Kurvenbilder in die Erscheinung treten, sind verschiedener Art. Einmal kann an den wenigen Kurven von Nitrokörpern gezeigt werden, dass die E. K. sich anfangs rasch ändert, dann eine Zeit lang fast konstant bleibt, um alsdann wieder rascher dem Wasserstoffpotential zuzustreben. Dieses rasche Ansteigen ist, wie ich anfangs schon vermutete und sich später erst bestimmt herausgestellt hat, auf starke Konzentrationsänderungen zurückzuführen, indem die geringe Löslichkeit des Depolarisators eine Wiederausscheidung des nur in Emulsion befindlichen Ueberschusses des Nitrokörpers im Gefolge hat.

Tabelle IV veranschaulicht uns beim Azobenzol, in welchem Grade das Potential durch die Konzentration beeinflusst werden kann. Die Aenderung der E. K. beträgt hier innerhalb 54 Minuten 0,12 Volt.

Kurve a und b demonstrieren uns die Verhältnisse, welche statthaben, wenn eine gesättigte alkoholische Lösung von Azobenzol — eine molekulare Lösung lässt sich nicht herstellen — in den Elektrolyten n/1 Schwefelsäure gegeben wird. In diesen bemerken wir, wie das Potential gleich nach der Zugabe der Lösung des Depolarisators sich infolge der raschen Konzentrationsänderung (Ausscheidung) ändert. Hat sich einmal der Ueberschuss des Depolarisators ausgeschieden, so stellt sich für lange Zeit das Potential ein, welches dieser Konzentration entspricht. Dass dieses Potential thatsächlich durch diese Konzentration bedingt ist, suchte ich dadurch zu beweisen, dass ich einen Elektrolyten, der vorher mit Azobenzol gesättigt war, der Depolarisationsmessung unterwarf, es zeigte sich, dass sich sofort ein Potential ausbildete, das lange Zeit konstant blieb. Tabelle c veranschaulicht das eben Gesagte.

Bei Nitrosokörpern, die sich durch grössere Löslichkeit in wässeriger Schwefelsäure auszeichnen, finden wir diese beschriebene Erscheinung nicht.

Als eine besonders charakteristische Kurve ist diejenige des *p*-Nitrosodiphenylamin anzusehen, die in ihrem Habitus grosse Aehnlichkeit zeigt mit derjenigen, die ich aus der Abhängigkeit der E. K. von der Konzentration des Depolarisators konstruieren konnte. Ist es uns für die vorliegende Kurve nicht möglich, die Konzentrationen anzugeben, welchen die E. K. jeweilen in dem bestimmten Zeitmoment entspricht, da die E. K. lediglich durch die Konzentration des Depolarisators in der Elektrode bestimmt ist, so vermittelt sie uns doch die Möglichkeit einer Vorstellung der in der Elektrode sich abspielenden Vorgänge. Es muss aber stets wieder hervorgehoben werden, dass ich übereinstimmende Kurven nicht erhalten konnte. Die Gründe hierfür sind wohl folgende: die Möglichkeit einer ganz gleichen Behandlung der Elektroden bei Reinigung und frischer Platinierung bringt Ungleichheiten der Platinmohrschicht hervor, wodurch auch die Unmög-

lichkeit die Kapazität der Elektrode für den Depolarisator konstant zu erhalten, erklärt wird. Einer bald grösseren, bald geringeren vorhandenen Menge an Depolarisator in der Elektrode entspricht ein bald grösserer, bald geringerer Zeitaufwand für seinen Verbrauch; die E. K. jedoch richtet sich nach der jeweilen vorhandenen Konzentration des Depolarisators in der Elektrode, so dass eine grosse Konzentration eine flachere, eine geringere Konzentration eine rascher ansteigende Kurve bedingt.

Mein Bestreben ging nun darauf aus, Bedingungen ausfindig zu machen, die ermöglichten die ganze in das Depolarisationsgefäss eingeführte Menge des Depolarisators an der H-Elektrode zur Wirkung zu bringen, da sich bisher ein grosser Teil durch Ausscheidung der Bethätigung an der Elektrode entzog. Dies hoffte ich dadurch zu erreichen, dass die ganze Menge Nitrokörper in Lösung gebracht wurde durch eine genügende Menge Lösungsmittel. Ich wählte daher zu diesen Versuchen eine Kalilauge, welche 50 % Alkohol enthielt, die eine völlige Lösung hervorbrachte, jedoch, wie erwähnt, auf die Elektrode einen so schädlichen Einfluss ausübte, dass nicht einmal jene tiefe E. K. erreicht wurde, auf welche nur ein ganz geringer Bruchteil von der jetzt in Lösung gegangenen Menge des Depolarisators die Wasserstoffkette herabzudrücken vermochte. Die Zusammenstellung der untersuchten vier Körper illustriert das Gesagte.

Tabelle VIII.

Untersuchungen in n/1 Kalilauge, die 50 % Alkohol C_2H_5OH enthält.

t = 35° C.	E. K.	E. P.	D. W.
1. Nitrobenzol	0,76	0,15	0,37
2. *p*-Nitranilin	0,82	0,20	0,31
3. Methylphenylnitrosamin	keine Depolarisation		
4. *p*-Nitrosodimethylanilin.	0,73	0,11	0,26
5. Azobenzol	0,86	0,24	0,26

Nitrobenzol besitzt einen um 0,03 Volt zu kleinen, *p*-Nitranilin einen um 0,07, *p*-Nitrosodimethylanilin einen um fast 0,3 Volt zu geringen Depolarisationswert und Methylphenylnitrosamin depolarisiert überhaupt nicht.

Nur der Depolarisationswert des Azobenzols scheint günstiger durch den Elektrolyten erwähnter Zusammensetzung beeinflusst zu werden.

Endlich unternahm ich es durch systematische Messungen des Depolarisationswertes, ausgehend von verschiedenen Verdünnungen, die Abhängigkeit des Potentials von der Konzentration zu studieren.

Ich habe aus der Hauptgruppe der Nitrokörper einige Repräsentanten der Untergruppen (Phenolen, Anilinen, Toluolen), einige aus der Gruppe der *p*-Nitrosokörper und der Nitrosamine ausgewählt, um an diesen in mindestens vier verschiedenen Verdünnungen die Gesetzmässigkeit zu demonstrieren. Pikrinsäure habe ich in zwölf Verdünnungen untersucht und die Beziehungen zwischen Konzentration und Potential durch eine Kurve dargelegt.

(Fortsetzung folgt.)

DIE ELEKTROCHEMISCHE ENTZINNUNG DER WEISSBLECHABFÄLLE MIT ÄTZNATRONLÖSUNG.

Von Dr. *H. Mennicke*, Hattersheim, Kreis Höchst a. M.

I. Einleitung.

Die Verwertung industrieller Abfälle spielt heute in der angewandten Chemie zweifellos eine bedeutende Rolle. Sie hat gleichen Schritt mit deren grossen Erfolgen und mächtigen Entwickelung gehalten, und dank derselben sind wir heute in der Lage, auch Nach- und Nebenprodukte von solchen Fabrikationen erfolgreich in jeder Hinsicht zu verarbeiten, was bisher verschlossen bleiben musste. Man braucht nicht erst weit auf vergangene Zeiten zurückzublicken, die kurze Vergangenheit noch zeigt es uns schlagend genug, dass Abfälle, und zwar im wirklichen Sinne des Wortes, als unverwend- und unverwertbar heute kaum noch existieren. Vielmehr haben sie oft schon eine derartige Bedeutung und einen solch hohen Wert erlangt, dass manches Fabrikat, ja der ganze Betrieb nur auf Grund des hohen erzielbaren Betrages für den zu erwartenden „Abfall" sich als rentabel erweist. Hierfür liessen sich zahlreiche Beispiele anführen. Noch glänzender in finanzieller Hinsicht gestaltet sich natürlich der Betrieb, wenn zu der schon früher an für und sich

rentablen Fabrikation plötzlich eine hohe oder ungleich grössere Verwertung der bis dahin wirklichen Abfälle tritt. Hierher gehört die Nutzbarmachung der Zinnblechschnitzel, der sogenannten Weissblech- und ähnlicher Abfälle überhaupt. Abgesehen von deren mechanisch weiter möglichen Verwendung, spielen sie spezifisch wegen ihres Zinngehaltes und nach der Entzinnung als Eisen eine nicht unbedeutende Rolle als ein Rohprodukt, das sogar internationale Bedeutung hat. Die Wiedergewinnung des wertvollen Zinnes von den Weissblechabfällen wird nun heute in grossartigem Maassstabe und finanziell hoch rentabler Weise auf dem elektrochemischen Wege mit Alkali als Elektrolyt betrieben. Dieses Verfahren, nach dem Salz, als welches das Zinn gelöst vorhanden ist, auch Stannatverfahren genannt, übertrifft ohne Zweifel im grossen und ganzen alle bisherigen und anderen Entzinnungswege. Es hat sich zu einem Zweig der technischen Elektrochemie entwickelt, auf den diese, besonders in Deutschland, mit Recht stolz sein kann.

In folgendem will ich, soweit es die Verhältnisse und der Raum gestatten, ein eingehendes Bild von derartigen Betrieben entwerfen mit dem Motiv: aus der Praxis für die Praxis, also in vorwiegend technischer Beziehung, da das theoretische Gebiet doch wohl bekannt und schon behandelt ist, und zwar von solchen, wie sie in Deutschland zur Hauptsache im Gange sind. An erforderlichen Stellen werde ich meine persönlichen Verbesserungen und Vorschläge einflechten. Ein Vergleich mit den anderen Verfahren soll hier nicht gemacht werden. Das bedeutendste Werk fraglicher Art ist ohne Zweifel in Essen, das reinste Elektrolytzinn auf Basis von Analysen, die zur Verfügung standen, kommt von Kempen a. Rhein, andere Anstalten sind in Uerdingen a. Rhein, bei Hannover, in Nürnberg, Ludwigshafen, ferner in Emmerich, Vlissingen und Pfaffstätten bei Wien, letztere meist kleineren Umfangs, u. s. w.

Ich möchte noch bemerken, dass mir die Angaben Borchers'[1]) nicht vorgelegen haben, sondern dass sich die meinigen auf rein praktische Thatsachen und Erfahrungen und eigene Versuche stützen; dies werden wohl auch die folgenden Zeilen beweisen.

1) Borchers, Elektrometallurgie, 2. Aufl., 304. Haber, Grundriss 337.

II. Ausgangsmaterial.

Weissblechabfälle, Dechets de fer blanc, Rognures de fer blanc, Tin scraps. Hauptlieferanten sind England, Amerika, Frankreich, Deutschland und die Schweiz. Die meisten und grössten Weissblechfabriken sind in England, nämlich in South Wales allein etwa 437, wovon Ende August 1901 allein 377 Fabriken 29745 tons exportierten. Deutschland soll mit sechs grösseren Werken etwa 30000 tons Weissblech producieren, an 35000 tons importieren, verarbeitet werden auf elektrolytischem Wege etwa 30000 tons Abfälle pro Jahr, von denen der grösste Teil aus England, Frankreich und der Schweiz kommt. Der Weissblechabfall-Handel in Deutschland ist fast monopolisiert. Es ist sehr schwer, gutes Blech in grösseren Mengen zu erhalten. Abfälle, die höchst minderwertig und eigentlich alles andere als Weissblechschnitzel sind, können zwar genügend beschafft werden, sie sind aber nicht mehr wert, als das entsprechende Gewicht Eisen, abzüglich der Raffinationskosten zur Entfernung der vorhandenen Zinnteile, um das Eisen als solches überhaupt verwertbar zu machen. Anderseits sind reine, unverrostete Weissblechabfälle bis zum Eintritt der niedrigen Konjunktur enorm hoch im Preis gewesen. Einen Durchschnittspreis für verzinntes und entzinntes Material kann man kaum angeben, da er ganz von der Beschaffenheit abhängt, zudem spielen die Frachtsätze und Lieferungsbedingungen eine grosse Rolle. Gut entzinntes Blech kostet jetzt etwa 55 bis 60 Mk. per ton; der Preis zieht dauernd an; der niedrigste Preis war jedoch bis vor kurzem 30 bis 35 Mk., der höchste vor mehreren Jahren bis 80 Mk. per ton gewesen, also mehr, als gute Weissblechabfälle selbst kosten. Mit dem Sinken des Eisenwertes geht natürlich auch das der Abfälle Hand in Hand, und umgekehrt. Beste Weissblechabfallware kostete schon bis 52 Mk. per ton, anderseits ist diese und solche, die sich noch zu entzinnen lohnt, auch bereits für 15 Mk. und noch weniger per ton zu haben, je nach der Konjunktur.

Für den Entzinnungsprozess ist es natürlich am passendsten und zweckmässigsten, möglichst

gleichartiges Rohmaterial zu verarbeiten. Der Betrieb läuft dann gleich- und regelmässiger. Der Einkauf der Weissblechabfälle ist daher für die Rentabilität ein ausschlaggebender Faktor, und ist ja auch schon aus obigen Zahlen ersichtlich, in welch enormer Weise die jeweilige Konjunktur nicht nur für den Grad der Rentabilität, sondern für die Lebensfähigkeit des betreffenden Werkes überhaupt von Einfluss ist. Dass der Handel mit Weissblechabfällen stark monopolisiert ist, sagte ich schon. Die kleineren, hier und da auftreibbaren Posten können nicht den kontinuierlichen Betrieb eines grösseren Werkes unterhalten; und ein Werk arbeitet um so rentabler und besser, je grösser sowohl der Konsum der Abfälle, als auch die Produktion von Elektrolytzinn. Zudem geht der Weissblechabfallhandel durch recht viele Hände, und dabei sind grosse Firmen, welche einen dementsprechenden Druck auf die Marktlage ausüben können. Dasselbe Bild giebt der Bericht der Handelskammer zu Krefeld Ende 1901 mit den Worten: „Der Absatz von Zinn und entzinntem Material war dank der in der Hausse-Periode abgeschlossenen günstigen Kontrakte ein äusserst günstiger, die Beschaffenheit des Rohmateriales aber eine äusserst schwierige.“ Noch ungünstiger liegen die Verhältnisse dort, wo nur reine und ganz bestimmte Partieen sollen, oder, nach der Art des Verfahrens, müssen verarbeitet werden. Der Gehalt bei frischen Abfällen beträgt 2 bis 3,5% Zinn, bei verrosteten, beschädigten u. s. w. natürlich weniger. Das beste ist, wenn man die Ware direkt von den Weissblech verarbeitenden Werken beziehen kann; man ist dann stets über den Ursprung und die Herstellungsart orientiert. Geht aber die Ware durch zweite und dritte Hände, so bleibt sie nicht rein, und brillantiert und auf Elektrolytweg — „Galvanisier- und Kontaktverfahren“ mit und ohne Stromzufuhr — hergestellte Abfälle kommen durcheinander. Ein Sortieren ist unmöglich. Nämlich die nach dem deutschen oder englischen, dem mechanischen Verfahren hergestellten Bleche sind in mehrfacher Beziehung den auf elektrochemischem Wege dargestellten — die Produktion dieser ist weit geringer als die ersterer — vorzuziehen, z. B. was Reinheit des Zinns, der Eisenunterlage, sowie die Art der Imprägnierung des Eisens mit Zinn betrifft. Nach meinen Beobachtungen war zumeist die elektrolytisch verzinnte Unterlage stärker mit Zinn durchsetzt als bei den mechanisch hergestellten Weissblechen. Allerdings habe ich auch öfters das Umgekehrte und starke Eisenzinnlegierungsbildung (Härtlinge) beobachtet, doch immerhin weniger als erstere Fälle. Ich wies dies durch fraktionierte Extraktion und Elektrolyse nach. Dass diese Frage in jeder Beziehung für die elektrochemische Entzinnung und die dabei erhaltene Ausbeute wichtig ist, liegt klar auf der Hand. Ich glaube, sie wird aber in der Praxis nicht genügend beobachtet. Sie kann auch, wie ich schon sagte, mit Erfolg nur dann berücksichtigt werden, wenn man über den Ursprung der Ware von vornherein orientiert ist, und wenn sie in dieser Hinsicht kein Mischprodukt ist; die äussere Beschaffenheit kommt dabei nicht in Frage.

Bei grossen Betrieben ist es ein Ding der Unmöglichkeit, nach diesen Gesichtspunkten die Ware überhaupt zu sortieren, und dasselbe gilt für farbige, lackierte, bleihaltige — in Form von Lot — und verrostete Weissblechabfälle. Selbst deren Verpackung, ob lose, ob gepresst oder verdrahtet, ferner ob stossweise geschichtet, oder reich an sehr kleinen Schnitzeln und Ausschnitten, alles dies ist von grossem Einfluss auf die Preisnotierung, da ja eventuell mehr Arbeit zur Lockerung und Aufwühlung der Abfälle verwendet werden muss. Selbst ungelötete reine Büchsen drücken den Preis, da der Elektrolyt diese schlechter bespülen kann, noch mehr die schon gepressten. Soweit es durchführbar ist, werden lötmassehaltige Konserven- und Farbenbüchsen, gebraucht oder rein, zweckmässigerweise entfernt. Blechabfälle, welche am Rand eine vom ungleichmässigen mechanischen Verzinnen beim Ablaufen des Metalls stammende dickere Metallschicht haben, sind insofern für einen gleichmässigen Betrieb störend, als diese Stellen naturgemäss eine längere Entzinnungsdauer erfordern, der Prozess aber dadurch unrentabler verläuft, da hohe Polarisation und Spannung bei geringerer Stromausbeute auftreten können. Daher sind, wie jeder Praktiker es wird bestätigen können, ganze Partieen solcher stärker verzinnter Abfälle sehr ungern gesehen und oft recht unangenehm, obgleich natürlich ihr absoluter Wert grösser ist als der ärmerer.

Alle diese und mehr Umstände müssen unbedingt von vornherein mit berücksichtigt werden. Sicher aber ist, dass von allen Entzinnungsmethoden das Stannatverfahren noch am meisten unabhängig von den Eigenschaften der Weissblechabfälle ist.

III. Theorie.

Unter Einwirkung des elektrischen Stromes oxydiert sich das Zinn in alkalischer Lösung zu Zinnoxydhydrat und wird von freiem Alkali um so leichter zu zinnsaurem Natron, d. h. Stannat gelöst, je höher die Temperatur und je grösser der Gehalt an freiem Alkali ist. An der Kathode wird dann das metallische Zinn elektrolytisch abgeschieden, während als quasi Anodenschlamm das Eisen der Weissblechabfälle mit den mechanischen Verunreinigungen zurückbleibt. Hierbei regeneriert sich stets eine gewisse Menge freien Alkalis.

$$4\,NaOH = \underbrace{\frac{\text{Am — Pol}}{4\,Na^{\cdot}}}_{} + \frac{\text{Am + Pol}}{4\,OH'}$$

$$\text{Am — Pol: } 4\,Na^{\cdot} + 4\,H_2O = 4\,NaOH + 2\,H_2$$

$$\text{Am + Pol: } 4\,OH' = 2\,H_2O + O_2. \quad + \text{ Zinn} = SnO_2 \cdot H_2O \text{ oder } SnO_2 \cdot 2\,H_2O \left.\begin{matrix} \\ + 2\,NaOH \end{matrix}\right\} = Na_2SnO_3, \text{ aq.}$$

$$Na_2SnO_3 + 2\,H_2 = 2\,NaOH + H_2O + Sn.$$

Zwischen- u. Endprodukte: Sn, O_2, H_2, Na_2SnO_3 | $NaOH$.

IV. Der Elektrolyt.

Dieser spielt die Hauptrolle. Unabhängig von ihm sind die Abfälle vollständig erst dann entzinnt, wenn sie braun und nicht schon blauschwarz aussehen. Es sei bereits hier bemerkt, dass das erste Entzinnungs-Stadium ziemlich glatt und einer konstanten Stromausbeute entsprechend, auf die ich nochmals zurückkomme, vor sich geht: es wird das reine Zinn abgelöst, die Blechabfälle werden blaugrau bis schwärzlich. Elektrolysiert man weiter, so geht unter bedeutend geringerer Stromausbeute, Zunahme der Polarisation und des Gehaltes an eisensauren Salzen, die Extraktion der letzten Zinnspuren besonders an verdickten Stellen und der Zinneisenlegierung (Härtlinge) vor sich, die Bleche werden braun bis braunschwarz. Einen absoluten Anhalt der vollständigen Entzinnung, auch des legierten Abfalls, hat man neben den erwähnten äusserlich nicht, die Analyse und Innehaltung bestimmter, an der Hand der chemischen Untersuchung festgelegter Auslaugezeiten ist maassgebend. Deswegen greifen eben stärker verzinnte Partieen oft recht störend ein. Als Anodenschlamm sollte bei Anwendung von nur Alkali als Elektrode eigentlich das Eisen der Abfälle selbst, dann das der Härtlinglegierung, Wismut, Kupfer und Silber zurückbleiben. Da aber ein Diaphragma weder erforderlich noch zweckmässig und in der Technik nicht angewendet wird, Blei, Eisen, Antimon, Arsen aber sich oxydieren und in Lösung gehen, so ist es zu erklären, dass in chemischer Hinsicht unreine Weissblechabfälle auch unreines Elektrolytzinn liefern müssen, was ja auch oft thatsächlich der Fall ist; Elektrolytzinn enthält fast stets Eisen, Kupfer, Blei. Will man selbst absolut alles Zinn der Härtlinge in den Abfällen gewinnen, so kann wegen zu geringer Ausbeute nicht mehr rentabel gearbeitet werden. Enthält der Elektrolyt noch Halogensalze von Alkali, so treten noch ganz andere Nachteile auf, z. B. weit stärkere Verunreinigung der Lauge und damit des Elektrolytzinn am Eisen. Man beschränkt zich in der Praxis daher darauf, die Abfälle in gewisser Zeit bis zu oben erwähntem Auftreten der braunschwarzen Farbe im Bad zu behandeln. Diesenfalls enthalten sie immer noch i. M. etwa 0,2% Sn. Das Lösen der letzten Zinnspuren ist aber insofern auch für die Ausscheidung des Schwammes von ungünstigem Einfluss, als das anodische Eisen als fast unlösliche Elektrode zu wirken beginnt, das Bad der Entelektrolysierung unterworfen zu werden beginnt, die höhere Spannung und der fallende Stannatgehalt aber den Habitus des Schwammes dann insofern beeinflussen, als bis zu gewissem Zinngehalt der Lauge voluminösere, weniger krystallinische und kompakte Form annimmt. Allgemein steigt aber der Gehalt an

Ferrat um so mehr, je länger Härtlinge mit noch etwas Zinn zu deren völliger Gewinnung der Elektrolyse unterworfen sind.

Der Elektrolyt selbst ist ursprünglich reine Aetznatronlösung. Da fast allgemein der Widerstand um so kleiner, je höher die Temperatur ist, so muss man bestrebt sein, für diese ein Maximum zu erreichen. In der Technik lassen sich 70° C. bei zweckmässiger Anordnung und Wärmeausnutzung ziemlich annähernd konstant halten; letzteres ist für die Gleichmässigkeit des Betriebsganges möglichst anzustreben. Der Gehalt soll im Anfang etwa 10% $NaOH$, entsprechend etwa 9°/v $NaOH$ = etwa 7°/v Na_2O sein. Thatsächlich aber, zumal bei höherer Temperatur, genügt weit weniger Alkali. Eine bestimmte Grenze kann man nicht voraussagen; Gehalt an freiem Natron, an Natriumstannat, Strömung des Elekrolyten und Temperatur können so mannigfaltig und verschieden sein, dass bei natürlich totaler Entzinnung die Zeiten der Einwirkung ganz verschieden sind. Besonders freies Alkali und die Temperatur sind von grossem Einfluss. Aus diesen oder jenen Gründen hat man also die Art und Zeitdauer der elektrochemischen Entzinnung völlig in der Hand. In der Praxis wird man sich nun nach den Erfolgen der Zweckmässigkeit und Rentabilität richten. Es genügen für solche in jeder Hinsicht 6 bis 7°/v Gesamt-Alkali als Na_2O berechnet, wovon 2,5 bis 3,5°/v freies Na_2O sind, also etwa 42 bis 50% vom Gesamtnatron, ferner 1 bis 1,5°/v Na_2O als Stannat $Na_2O \cdot SnO_2$, das Zinnoxyd dementsprechend etwa 3°/v im maximum, = 2,34°/v met. Zinn, und 1,7 bis 2,8°/v Na_2O an Kohlensäure gebunden im alkalischen Elektrolyt. Hierbei ist der Stannatgehalt als zweckmässig höchste Grenze angegeben. Bei kleineren Werten und konstantem Gesamt-Alkali wachsen freies und kohlensaures Natron gleichzeitig oder einzeln. Schon diese Angaben beweisen, dass eine Beurteilung des Elektrolyten für die Zusammensetzung in chemischer Hinsicht nach dem spezifischen Gewicht absolut auch nur annähernd unmöglich ist; die die einzelnen Komponenten ändern sich und schwanken nur zu leicht und rasch, und so sind für dasselbe Gewicht vielerlei Kombinationen möglich; das spezifisch schwerere Stannat ist dabei von besonderem Einfluss. Beispiele hierfür brauche ich wohl nicht zu bringen. Es ist nicht zu vergessen und für den Elektrolyt von so enorm grosser nachteiliger und ausschlaggebender Bedeutung, dass der alkalische Elektrolyt aus der Luft begierig Kohlensäure absorbiert, und dies um so mehr, je mehr er mechanischen, irgendwelchen Bewegungen und Verhältnissen — z. B. Kreislauf, Mitreissen von Luft durch die Weissblechabfälle beim Eintauchen in die Bäder — ausgesetzt ist, und je mehr er freies Alkali enthält, daher ist ein neues Bad am schnellsten verdorben, und Umstände, die für den Prozess an für sich günstig wirken, gereichen dem Elektrolyt zum Schaden. Dieser Nachteil des alkalischen Elektrolyten gegen saure ist sehr schwerwiegender Natur, in finanzieller Hinsicht ganz bedeutend. Gerade die Absorption der Kohlensäure bedingt eine kostspielige, genau zu überwachende Regeneration des Elektrolyten. Je mehr freies Natron vorhanden, um so mehr bildet sich kohlensaures Natron, entsteht aber auch direkt und indirekt zinnsaures Natron, also doppelte Nachteile. Letzteres wieder bedeutet als totes Kapital im Elektrolyt einen grösseren Zinsverlust, der durch mechanische vermehrt wird, für die Entzinnung selbst unter Umständen einen Vorteil indem er den Widerstand bei konstantem Gesamt-Na_2O kaum merklich ändert. Kohlensaures Natron aber drückt indirekt die Leitfähigkeit ganz bedeutend herab, die Stromausbeute wird geringer, die Entzinnungsdauer grösser, und bei gewissem Gehalt kann es sich sogar ereignen, dass Zinnhydrat ausfällt, dass die Abfälle selbst sich mit einer solchen Schicht bedecken, dass die Entzinnung vollständig verzögert und verhindert wird. In diesem Falle wäre ja ein Zusatz von z. B. Natrium- oder Ammoniumchlorid oder anderen ähnlichen Alkalisalzen ganz am Platz; aber wozu dies, wenn es nicht unbedingt notwendig ist und nur neben Vorteilen auch wieder andere grössere Nachteile mit sich bringt. Hierauf komme ich unten weiter zurück. Fällt aber Zinnoxydhydrat aus, so war eben in jeder Hinsicht der Elektrolyt abgenutzt. Nicht nur, dass der Zinnschwamm oxydhaltig wird, er verunreinigt sich auch direkt mit Eisenhydroxyd, Bleisalzen u. s. w., und zwar mehr als sonst. So weit braucht und darf man es nicht kommen lassen. Entweder wird der Elektrolyt rechtzeitig erneuert, oder man regeneriert ihn nebenbei kontinuierlich in

einer besonderen Abteilung. Natürlich ist die Zinnfällung als Oxydhydrat bei gewissem starken Sodagehalt nur eine partielle. Berücksichtigt man schliesslich noch, dass der Elektrolyt eisen- und bleisaure Salze, mechanische Verunreinigungen, sowie Lacke, Farbstoffe von bunten Weissblechabfällen, auch Oele von Maschinen und damit diverse Harz- und fettsaure Verbindungen — daher seine braunrote Farbe und die Eigenschaft, besonders stark zu schäumen — enthält, so ist es ausser allem Zweifel, dass der Elektrolyt recht kompliziert ist, wenn auch nicht von Haus aus, sondern mit dem Betrieb es erst wurde. Aber alle Komponenten spielen in der oder jener Beziehung leider eine ganz bestimmte Rolle. Durch die oben erwähnte Regeneration hat man es — neben rein äusserlicher Erwärmung der Lauge und Vorsichtsmaassregeln zur Erzielung konstanter Temperaturen in den Bädern — vollständig in der Hand, dem Elektrolyt dauernd die gewünschte, ja zweckmässig erscheinende, fast gleichmässige Zusammensetzung zu geben, und zwar unabhängig vom Entzinnungsbetrieb. Daher erklärt sich auch, warum ich oben unter der zweckmässigen Zusammensetzung der Lauge einen Gehalt an kohlensaurem Natron, und zwar nicht einmal in geringer Menge, vorgesehen habe. Man muss eben mit diesem Faktor rechnen. Um den Elektrolyten dauernd und mit Recht als einzig vorteilhaft in jeder Beziehung den erwähnten Angaben anzupassen, ist eine periodische Erneuerung desselben von vornherein ausgeschlossen. Dagegen macht nahezu konstante fragliche Zusammensetzung, verbunden mit der denkbar höchst erreichbaren gleichmässigen Temperatur, den Elektrolyten zum besten und billigsten; dies wird aber nur durch seine Regeneration erreicht. Endlich ist es erwünscht, einer allzugrossen Zunahme der Seifen, und zwar fett- und harzsauren Verbindungen u. s. w., vorzubeugen. Letzteres gilt überhaupt nur speziell für solche Werke, die auch farbige Weissblechabfälle verarbeiten. Zur Vermeidung von Wärmeverlusten ist der Raum mit den Elektrolysierzellen möglichst zugfrei, besonders im Winter zu halten, muss die Strömung des Elektrolyten die nötige Geschwindigkeit haben und in zwei grossen Sammelbassins durch direkten Dampf oder abziehende Feuerungsgase oder Retourdampf in Rohr- und Schlangensystemen möglichste Wärmeausnutzung und Erhitzen der Lauge stattfinden. So steigt in einem 24 cbm fassenden Bassin die Temperatur mühelos bis 90^0 C., bei welcher Temperatur fast $4\,^1/_2$ cbm Wasser in 24 Stunden verdampfen, und ist die Bewegung des Elektrolyten einer richtigen Geschwindigkeit angepasst, so ist leicht die sämtliche Lauge der Fabrik bei einem Gesamtvolumen von z. B. 190 bis 200 cbm auf 70^0 C. zu halten. Man muss nur noch dafür sorgen, dass, da bei etwa 160 bis 170 qm Lösungsoberfläche und fraglicher Temperatur in 24 Stunden etwa 12 cbm Lauge durch mechanische Verluste und Verdampfen schwinden, der Ersatz nur durch Zugabe vorgewärmter und Kondensationswässer sowie noch heisser kaustifizierter Sodalaugen statthat. Zuführung hoch konzentrierter Natronlauge, speziell zwecks schneller Erhöhung des freien Natrons, geschieht auch am besten erst durch Einleiten in die Sammelbassins. Zugabe kaustischer Soda in Stücken ist unzweckmässig. Die Zellen direkt mit Dampf oder durch Schlangen anheizen zu wollen, ist absolut zu verwerfen. Die Rohre verzinnen sich und können schliesslich die unangenehmsten Betriebsstörungen hervorrufen. Ueberhaupt ist möglichst jede direkte Anheizung des Elektrolyten mit überhitztem Dampf zu vermeiden. Infolge zu grosser Kondensation verdünnt sich die Lauge zu leicht, auch ist es höchst unangenehm, wenn beim Dampfabstellen infolge Vakuumbildungen Heberwirkungen auftreten und Lauge in Kessel, durch Ventile u. s. w. gelangt. Alkali ist für die Ventile ein furchtbarer Feind!

(Fortsetzung folgt.)

REPERTORIUM.

ANALYSE.

Quantitative Trennung von Salzsäure und Cyanwasserstoffsäure. T. W. Richards und S. K. Singer (Am. chem. Journ. 27, 205—209 [1902]). Beide Säuren sind in undissociiertem Zustande flüchtig, ihre Ionen aber nicht. Da Salzsäure sehr viel stärker dissociiert ist, als Cyanwasserstoffsäure, so ist anzunehmen, dass aus einer verdünnten Lösung, in der die Disso-

ciation der HCl so gut wie vollständig ist, durch Kochen die HCN ausgetrieben werden kann, während die Salzsäure zurückbleibt. Verff. arbeiteten diese Methode aus, um Kaliumcyanid in Bezug auf seine Verunreinigung an Chlorid zu untersuchen. Das Cyanid wurde mit Schwefelsäure gekocht, und das entweichende Wasser fortwährend ersetzt. Die Blausäure wurde aufgefangen. Bei sehr geringen Chlormengen, wie z. B. im technischen KCN, genügt zweistündiges Kochen, um die Blausäure auszutreiben, bei längerem Kochen entweicht keine Salzsäure. 1,25 g KCN wurde auf 400 ccm verdünnt und 5 ccm H_2SO_4 zugefügt. Ist aber mehr KCl vorhanden, so muss man länger kochen, wahrscheinlich weil sich Doppelsalze bilden. Sehr genau ist die Methode übrigens nicht, denn einige Prozent Fehler zeigen die meisten angegebenen Analysenresultate auch bei längerem Kochen. Die Blausäure wird im Destillat bestimmt oder aus der Differenz von $AgCl + AgCN$ und $AgCl$ berechnet. H. D.

Die quantitative Bestimmung von Cadmium. E. H. Miller und R. W. Page (Chem. News **84**, 312—318 [1901]). Verff. haben mehrere chemische Methoden nachgeprüft und die elektrolytische Cyanidmethode nur zum Vergleich herangezogen. Es zeigte sich aber, dass weder die Karbonat- noch die Austinsche Phosphatmethode der elektrolytischen auch nur annähernd an Genauigkeit gleichkommt. Nur eine modifizierte Phosphatmethode, die Verff. ausgearbeitet haben, gab fast so gute Resultate. Verff. benutzten bei der Elektroanalyse eine Cadmiumchloridlösung von 0,2088 g Cadmium, verdünnten auf 150 ccm, setzten so viel KCN zu, dass der Niederschlag sich gerade wieder löste, und elektrolysierten mit 0,1 bis 0,16 Amp/qdm 16 Stunden lang. Zu grosser Ueberschuss an KCN, sowie die Anwesenheit fremder Salze ist nicht gut. Will man das Cadmium im Sulfid bestimmen und löst zu dem Zweck mit Salzsäure, so muss der Ueberschuss der letzteren abgedampft, nicht neutralisiert werden. Die Resultate bewegen sich zwischen 0,2086 und 0,2090. H. D.

Quantitative Bestimmung des Jods neben Brom und Chlor durch Elektrolyse. E. Müller (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **35**, 950—954 [1902]). Die Methode beruht darauf, dass Jodid bei Gegenwart von einem löslichen Chromat in alkalischer Lösung durch den Strom vollständig in Jodat übergeführt wird bei einer Spannung, bei welcher Bromid und Chlorid noch nicht zu Halogensauerstoffsalzen oxydiert werden. Das gebildete Jodat wird mit Thiosulfat titriert und die Thiosulfatmenge, die durch das in bekannter Menge anwesende Chromat verbraucht ist, abgezogen. Das Chromat, auch bei kleinen Zusätzen, verhindert die Reduktion an der Kathode; bei den benutzten Spannungen findet noch keine Perjodatbildung statt; die Platinkathode ist stets frisch zu platinieren. Mit 1,6 Volt bildet sich in Bezug auf Alkali 0,1 bis 0,01 normaler Lösung kein Bromat, wohl aber wird alles Jodid in Jodat verwandelt. Zur Analyse wurden folgende Lösungen gebraucht:

1. Kaliumchromatlösung 1 ccm = 10,6 ccm $^1/_{100}$ n. Thiosulfatlösung.
2. Normal Kalilauge
3. Lösung von Jodkalium 1 ccm = 9,13 ccm $^1/_{100}$ n. $AgNO_3$-Lösung.

Zur Bestimmung des Jods ohne Gegenwart anderer Halogene wurde gemischt: 2 ccm Lösung 1, 1 ccm Lösung 2, 10 ccm Lösung 3, 90 ccm Wasser. Dauer der Elektrolyse 20 Stunden, Spannung 1,6 bis 1,61 Volt. Titration mit Thiosulfat ergab 0,11594 und 0,11632 Jod statt 0,1158. — Gegenwart von Chlor: 2 ccm Lösung 1, 1 ccm Lösung 2, 1 ccm Lösung 3, 100 ccm gesättigte Kochsalzlösung. Dauer 20 Stunden, Spannung 1,59 bis 1,6 Volt. Resultat 0,01163 und 0,01167 statt 0,01158. — Bei Gegenwart von Brom: 2 ccm Lösung 1, 1 ccm Lösung 2, 1 ccm Lösung 3, 100 ccm normaler Bromkaliumlösung. Dauer 22 Stunden, Spannung 1,6 bis 1,61 Volt. Resultat 0,01158 und 0,01170 statt 0,01158. — Die Reagentien sind vorher zu prüfen, ob sie mit H_2SO_4 und KJ Jodabscheidung geben, was die Alkalilaugen des Handels oft thun. Die Anode muss vollständig eintauchen, da Jod, wenn es unmittelbar an der Oberfläche abgeschieden wird, leicht verdampft. Die Eintrittsstelle des Zuführungsdrahtes ist also in Glas einzuschmelzen. Erdalkalien sind vorher zu entfernen, da sie die Anode leicht mit Hydroxyd bedecken. Brom und Chlor konnten bisher auf gleiche Weise nicht voneinander getrennt werden. Wenn auch die Genauigkeit dieser Methode diejenige der elektroanalytischen Metallbestimmungsmethoden nicht erreicht, so ist doch dieses für technische Bestimmungen häufig genügende Resultat der Versuche höchst interessant. H. D.

ZUR THEORIE DER LÖSUNGEN.

Gefrierpunkt von Salzlösungen in wasserstoffsuperoxydhaltigem Wasser. H. C. Jones, J. Barnes und E. P. Heyde (Amer. chem. Journ. **27**, 22—31 [1902]). Der Umstand, dass die Dielektrizitätskonstante des Wasserstoffsuperoxyds (92,8 bei 18°) grösser ist als die des

Wassers (81), liess nach der Nernst-Thomsonschen Regel darauf schliessen, dass H_2O_2 eine grössere Dissociationskraft hat als H_2O, was mit der Brühlschen Annahme, dass die Dissociationskraft mit dem Vorhandensein ungesättigter Bindungen zusammenhängt, in Einklang stehen würde, wenn man dem Wasserstoffsuperoxyd die Konstitutionsformel

$$H - O - O \quad H$$

zuschreibt. Verff. fanden, dass Wasserstoffsuperoxyd in Wasser die normale Gefrierpunktserniedrigung von 1,86° hervorbringt, dass aber $NaCl$, $NaNO_3$ in einer Wasserstoffsuperoxydwasserlösung etwa ebenso dissociiert sind als in reinem Wasser, KNO_3 erheblich weniger. Verff. glauben, dass eine Verbindung von KNO_3 und H_2O_2 stattfindet. H. D.

Die Molekulargewichte einiger Salze in Aceton gelöst. H. C. Jones. (Am. chem. Journ. 27, 16—23 [1902]). Dutoit und Friderich gaben 1898 an, dass die Salze NH_4SCN, $HgCl_2$, NaJ, $LiCl$ und CdJ_2 in Aceton normales Molekulargewicht haben, ohne Zahlen mitzuteilen. Dem widerspricht die Beobachtung von Kahlenberg und Lincoln, dass diese Lösungen leiten. Zweck vorliegender Arbeit ist, diesen Widerspruch weiter zu verfolgen. Die Gefrierpunktserniedrigungskonstante des Acetons (Kochpunkt bei 56,3°) wurde an Naphthalinlösungen in Aceton zu 1725 gefunden. Verf. fand die Beobachtungen von Dutoit und Friderich nur beim $HgCl_2$ bestätigt, dieses hat normales Molekulargewicht bei verschiedenen Verdünnungen, leitet infolgedessen auch nur sehr schwach, wie aus den Versuchen von Laszynski hervorgeht. NaJ erreicht sein normales Molekulargewicht (149,9) noch nicht bis zu 0,3 normal; dort ist es 143, bei 0,12 normal 133,2. Nach Carrara leitet es sehr gut. Es scheint, als ob sowohl Dissociation wie auch Polymerisation vorhanden ist. CdJ_2 und NH_4SCN haben in allen untersuchten Verbindungen ein zu grosses Molekulargewicht, welches mit wachsender Verdünnung abnimmt. Beide Salze leiten merklich, es ist also auch hier auf gleichzeitige Polymerisation und Dissociation zu schliessen. H. D.

LITTERATURÜBERSICHT.

(B. f.) = Besprechung folgt.

Wissenschaftliche Elektrochemie.

Zeitschr. f. angew. Chemie **15**, 395—398. W. Vaubel. Ueber die Molekulargrösse des flüssigen Wassers und das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz. (B. f.)

Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **35**, 1510—1518. J. Tafel und E. Pfeffermann. Elektrolytische Reduktion von Oximen und Phenylhydrazonen in schwefelsaurer Lösung. (B. f.)

Comptes rendus **134**, 793—807. Berthelot. Recherches sur les forces électromotrices ($E = Q + T \cdot dE/dT$). (B. f.)

ib. **134**, 826—827. J. Thovert. Diffusion rétrograde des électrolytes. (B. f.)

ib. **134**, 834—835. Dongier und Lesage. Valeurs de la résistance électrique, de l'indice de réfraction et du pouvoir rotatoire de sérums sanguins normaux. Die Leitfähigkeit wird natürlich durch den Salzgehalt vorzugsweise bestimmt. Verff. untersuchten das Serum von verschiedenen Tieren und fanden nur sehr kleine Verschiedenheiten trotz der verschiedenen Ernährung. Nur der Mensch zeichnet sich vor den anderen Tieren durch Salzarmut aus. H. D.

Electrician **49**, 62—63. C. Hering. Electrolytic conduction without electrodes. (B. f.)

Electrical Review **40**, 496—498. W. Crookes. Radioactivity and the Electron Theorie. (B. f.)

Journ. of Instit. of Electric. Engineers **31**, 674—730. W. F. Barrett. Researches on the Electrical Conductivity and Magnetic Properties of upwards of One Hundred Different Alloys of Iron. Ein mit reichhaltigen Tabellen und Kurventafeln ausgestatteter Vortrag, dem eine rege Diskussion angeschlossen ist.

Oesterr. Chem. Zeit. **5**, 124—125. F. Kryž. Neue Elektrolysestative und Mikrobrenneraufsatz. (B. f.)

(Drudes) Ann. d. Physik **8**, 109—123. C. Bender. Brechungsexponenten normaler Salzlösungen. (B. f.)

ib. **8**, 212—227. K. Wildermuth. Ueber die Absorption elektrischer Schwingungen in Flüssigkeiten. (B. f.)

Bull. Acad. de Cracovie **1902**, 146—163. M. T. Godlewski. Sur la pression osmotique de quelques dissolutions calculée d'après les forces électromotrices des piles de concentration. (B. f.)

Technische Elektrochemie.

Centralblatt für Akkumulatoren-, Elem.- u. Akkomob.-Kunde **3**, 109—111. M. U. Schoop. Ueber Untersuchungen an Bleischwammplatten. Schluss. (B. f.)

Zeitschr. f. angew. Chemie **15**, 411. Kupferproduktion der Welt im Jahre 1901. Der Notiz, die aus The Mining Journal Railway and Commercial Gazette stammt, entnehmen wir folgende, die Steigerung der Kupferproduktion der Welt im letzten Jahrhundert zeigende Tabelle:

Weltproduktion in long tons:

1801—1810	91000,
1811—1820	96000,
1821—1830	135000,
1831—1840	218000,
1841—1850	291000,
1851—1860	506000,
1861—1870	900000,
1871—1880	1189000,
1881—1890	2373398,
1891—1900	3708901,
	9508299.

H. D.

Eingelaufene Bücher und Monographieen (B. f.).

Elektrizität und Pflanzenwuchs. Vortrag v. d. Elektrot. Gesellschaft in Leipzig. G. Heber, Rendsburg. Verlag von Schulze & Co., Leipzig. 1900. Preis 1 Mk.

Dr. F. Rüdorffs Grundriss der Chemie. R. Lüpke. Verlag von Müller, Berlin. 1902. Preis broch. 5 Mk.

Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften Nr. 124. Abhandlung zur Thermodynamik chemischer Vorgänge. Von H. Helmholtz. Herausgegeben von Prof. Dr. M. Planck. Verlag von W. Engelmann. Preis 1,40 Mk.

Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften Nr. 125. Untersuchungen über den Salpeter und den salpetrigen Luftgeist, das Brennen und das Atmen. Von John Mayow. Herausgegeben von F. G. Donnan. Verlag von W. Engelmann, Leipzig. Preis 1 Mk.

Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften Nr. 126 und 128. Experimentaluntersuchungen über Elektrizität von Michael Faraday. IX. bis XI. und XII. bis XIII. Reihe. Herausgegeben von Prof. A. J. von Oettingen. Verlag von W. Engelmann, Leipzig. Preis geh. 1,80 Mk., resp. 2 Mk.

Wolfgang Vogel, Schule des Automobilfahrers. Verlag von G. Schmidt, Berlin. Preis geh. 3,60 Mk., geb. 4,20 Mk.

V. Engelmann. Die Elektrolyse des Wassers (Monographieen über angewandte Elektrochemie, Band I). Verlag von Wilhelm Knapp, Halle a. S. 1902.

E. Englisch. Photographisches Kompendium. Verlag von Enke, Stuttgart. 1902.

GESCHÄFTLICHE MITTEILUNGEN.

Dr. O. Stadler teilt uns mit, dass er in Berlin NW., Louisenstrasse 29, ein Technisches Bureau für Carbidindustrie eingerichtet habe.

S. Bergmann soll die Edisonschen Akkumulatorenpatente für Deutschland erworben haben.

Der Generalsekretär des IX. Internationalen Schiffahrtskongresses, Geh. Baurat Sympher, teilt uns mit, dass der Kongress vom 29. Juni bis 5. Juli in Düsseldorf tagen wird, und bittet uns, unsere Leser auf den Kongress aufmerksam zu machen. Herr Sympher (Berlin W. 66, Wilhelmstrasse 80) ist zur Erteilung von Auskunft sowie zur Uebersendung der Einladungsschrift gern bereit.

C. und E. Fein, Elektrotechnische Fabrik, Stuttgart, sandte uns einen Prospekt über Kleinmotoren für Wechsel- und Drehstrom.

Die Firma G. Siebert in Hanau sandte uns eine Monographie über Platin, seine Gewinnung und Verwendung im Anschluss an die Ausstellung der Firma in Düsseldorf.

HOCHSCHUL- UND PERSONAL-NACHRICHTEN.

Berlin. (Universität.) Prof. Beckmann aus Leipzig hat den Ruf als Direktor des neuen pharmazeutischen Instituts angenommen. — (Techn. Hochschule.) Fröhlich habilitierte sich für Elektrometallurgie und Chemie. Prof. Frentzel (Nahrungsmittel-Chemie) starb im Alter von 42 Jahren.

Christiania. Proff. van't Hoff-Berlin und Abegg-Breslau wurden zu Mitgliedern der Videnskabs-Selskab ernannt.

Dresden. Prof. Intze-Aachen (Wasserbau) und Prof. von Linde-München (Thermodynamik) wurden zu Ehrendoktoren ernannt. Privatdozent Schlossmann (Physikal. Chemie) wurde zum a. o. Professor ernannt.

München. Prof. K. Lintner (Gärungschemie) wurde Direktor der Wissenschaftlichen Station für Brauerei.

Tübingen. Prof. Paul erhielt einen Ruf als Direktor an das Kaiserl. Reichs-Gesundheitsamt Berlin.

NEUE BÜCHER.

Recherches expérimentales sur les spectres d'étincelles. G. A. Hemsalech. Paris, Librairie scientifique A. Hermann 1901. XVI und 138 S.

Das vorliegende Buch stellt eine umfangreiche wissenschaftliche Untersuchung über die elektrische Funkenentladung und deren sachgemässe Anwendung zum Studium der Funkenspektra von Metallen.

Nach einer wesentlich historischen Einleitung wird im ersten Teil der Arbeit die Funkenentladung in ihren verschiedenen Formen nach teils bekannten, teils neuen

Methoden behandelt und spezielle Untersuchungen angestellt über den Einfluss einer Selbstinduktion mit metallischem Kern auf die Schwingungen einer elektrischen Entladung. Die Beobachtungsweise ist hierbei überwiegend die photographische.

Der zweite Teil der Abhandlung umfasst das Studium der Farbenspektra und ihrer Eigenschaften, die Beschreibung der benutzten Apparate, speziell der variablen Selbstinduktionen, die Aufstellung und Justierung der benutzten Prismenspektrographen und die Beschreibung der mit den verschiedenen Farben erhaltenen Spektra und ihre charakteristischen Eigenschaften.

Von besonderem Interesse sind hier die Beobachtungen über den Einfluss der Selbstinduktion auf die einzelnen Spektrallinien, der je nach der Art des Metalles und dem Ursprung der Linien ein sehr verschiedener sein kann.

Teil III der Arbeit enthält die zahlenmässigen Resultate der Beobachtung, welche folgende Metalle betreffen: Eisen, Mangan, Nickel, Kobalt, Cadmium, Zink, Magnesium, Aluminium, Zinn, Blei, Wismut, Antimon, Kupfer und Silber.

Durch geeignete Regelung der Selbstinduktion im Entladungskreise lässt es sich erreichen, dass vollkommen luftlinienfreie Spektra zur Untersuchung gelangen.

E. Bose.

Monatliche Preisnotierungen für Chemikalien, welche für die elektrochemische Industrie von Interesse sind.

Erklärung: H. = höchster Preis. N. = niedrigster Preis. D = aus deutschen Preislisten. — Anh. Bl.- u. S.-W. = Anhalter Blei- und Silberwerke, Silberhütte. — A. Therm.-Ges. Ess. = Allgemeine Thermit-Gesellschaft, Essen a. d. Ruhr. — Metallges. Frkf.-M. = Metallgesellschaft in Frankfurt a. M. — V.-S. Stassfurt = Verkaufssyndikat der Kaliwerke Stassfurt-Leopoldshall. — Antwerpen, Berlin, Eisleben, Hamburg, London und Manchester bedeuten Marktberichte aus den betreffenden Städten. — Die Chemikalien sind in vier Unterabteilungen alphabetisch geordnet. In der Abteilung „Anorganische Verbindungen" ist unter dem Anfangsbuchstaben des positiven Bestandteils zu suchen.

Nr.	Name der Chemikalien		1. bis 15. März Preise		16. bis 31. März Preise		1. bis 15. April Preise		16. bis 30. April Preise		Quelle der Preisangabe
			N.	H.	N.	H.	N.	H.	N.	H.	
1	**A. Elementare Stoffe.**		—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	Aluminium, Barren	100 kg	230,00	260,00	230,00	260,00	230,00	260,00	230,00	260,00	Metallges. Frkf.-M.
3	— Blech, 1—3 mm	kg	6,00	8,00	6,00	6,00	6,00		6,00		D
4	— Pulver	„	6,00		6,00		6,00		6,00		de Haën, Hannov.
5	Antimon	Tonne	634,00		634,00		631,00		613,50	634,00	London.
6	—	100 kg	58,00	58,00	58,00	58,50	57.50	58,00	57,50	58,00	Metallges. Frkf.-M.
7	Arsen, rein, kryst. Metall	100 „	130,00	140,00	130,00		130,00		130,00		de Haën, Hannov.
8	Baryum, elektrolytisch	g	24,00		24.00		24,00		24,00		„
9	Beryllium, pulv.	„	25,00		25,00		25,00		25,00		„
10	— geschm., in Kugeln	„	150,00		150,00		150.00		150,00		„
11	Blei	100 kg	23,00	23,50	22.75	23,75	23,00	23.50	23,25	23,75	Metallges. Frkf.-M.
12	— spanisches	Tonne	235,00	240,00	234,00	238,00	231,00	238,00	238,00	241,50	London.
13	— englisches	„	241,50	245,50	239,00	243,00	239.00	243,00	243,00	247,00	„
14	Bor, amorph	dg—kg	8—500				8 500				D
15	Brom	kg	5,00				5,00				de Haën, Hannov.
16	Cadmium	100 kg	625,00	650,00	625,00	650,00	625,00	650,00	625,00	650,00	„
17	Caesium, elektrolyt.	g	25,00		25,00		25,00		25,00		„
18	Calcium, elektrolyt.	„	5,00		5,00		5,00		5.00		Kahlbaum, Berlin.
19	Cer, elektrolyt., geschmolzen	„	8,50		8,50		8.50		8,50		de Haën, Hannov.
20	Chlor, flüss., 50 kg-Bombe, netto	100 kg	130,00		130,00		130,00		130,00		„
21	Chrom, geschm., C-frei, 98—99%	100 „	525,00	785,00			525,00	785,00			A. Therm.-G. Ess.
22	Didym (Praseod. und Neod.), geschm.	g	23,00		23,00		23,00		23,00		de Haën, Hannov.
23	Eisen, reinstes, durch H_2 red.	kg	4,50		4,50		4,50		4,50	4,30	„
24	Erbium, geschm.	g	13,00		13,00		13,00		13,00		„
25	Germanium, geschm.	„	150,00		150,00		150,00		150,00		„
26	Gold	kg	2784,00	2788,00	2784,00	2788,00	2781,00	2788,00	2784,00	2788,00	Hamburg.
27	Indium	10 g	150,00		150,00		150,00		150,00		de Haën, Hannov.
28	Iridium, geschm.	kg	3000,00		3000,00		3000,00		3000,00		Heraeus, Hanau.
29	Jod, zweimal sublimiert, Ph. G. IV	„	22.50		22.50		22,50		22.50		de Haën, Hannov.
30	Kalium, elektrolyt.	„	68,00		68.00		68,00		68,00		„
31	Kobalt, Stäbe, 98—99%	„	30,00		30,00		30,00		30,00		„
32	Kohle, Elektroden-, gew. f. CaC_2 u. s. w.	100 kg	35,00		35.00		35.00		35,00		Lessing, Nürnberg.
33	— — chlorbeständig, für Soda u. s. w.	100 „	80,00		80,00		80,00		80,00		„
34	Kupfer	100 „									Eisleben.
35	—	100 „	109.00	109.50	105,50	106,00	106,00	107,00	105.50	106,00	Metallges. Frkf.-M.
36	— gew	Tonne	1089,00	1125,00	1063,50	1094 00	1076,00	1091,50	1066,00	1100,00	London.
37	— elektrolyt.	„	1145,00	1166,00	1125,00	1145,00	1104,00	1125,00	1104,00	1135,00	„
38	— besseres ausgewähltes	„	1196,00	1211,50	1135.00	1186,00	1150,00	1166,00	1145,00	1166,00	„
39	— starke Platten	„	1452,00		1452,00		1452,00		1411,00	1452,00	„
40	Lanthan, geschm., elektrolyt.	g	38,00		38,00		38.00		38,00		de Haën, Hannov.
41	— — pulv.	„	18,00		18,00		18,00		18,00		„
42	Lithium, elektrolyt.	„	3,00		3,00		3.00		3,00		Kahlbaum, Berlin.
43	Magnesium, Band	kg	42,00		42,00		42,00		42,00		de Haën, Hannov.
44	— Barren	„	24,00		24,00		24,00		21,00		„
45	Mangan, geschm., C-frei	„	4.25	6,00			4.25	6,00			A. Therm.-G. Ess.
46	Molybdän, pulv., ca. 95%	„	13,00		13,00		13,00		13,00		de Haën, Hannov.
47	— geschm., elektrolyt.	„	75,00		75,00		75,00		75.00		„
48	Natrium, elektrolyt.	„	3.80		3,80		3.80		3,80		„
49	Nickel, Barren	100 kg	325,00	375.00	325.00	375,00	325.00	375,00	325,00	375,00	Metallges. Frkf.-M.
50	— —	Tonne	3538,00	3548,00	3538,00		3538,00	3548,00	3528,00		London.
51	— Blech und Draht	kg	7.00	7,50			7,00	7.50			de Haën, Hannov.
52	Niob	g	16,00		16,00		16,00		16,00		„
53	Osmium	„	6500,00		6500,00		6500,00		6500,00		Heraeus, Hanau.
54	Palladium, Blech	kg	3000,00		3000.00		3000,00		3000,00		„
55	— -schwarz	„	3060,00		3000,00		3000,00		3000,00		„
56	Phosphor, gelb, Stangen	„	3,40		3.40		3,40		3,40		„
57	— rot, amorph	100 kg	450,00	500,00			150,00	500,00			D
58	Platin, je nach der Menge	kg	2600,00	2650,00	2600,00	2650,00	2600,00	2650,00	2600,00	2650,00	Heraeus, Hanau.
59	Platinmohr	„	2650,00		2650,00		2650,00		2650,00		„
60	Quecksilber in Flaschen von 34,5 kg	kg	5,20		5,20		5,20		5,20		London.

Nr.	Name der Chemikalien		1. bis 15. März Preise N.	H.	16. bis 31. März Preise N.	H.	1. bis 15. April Preise N.	H.	16. bis 30. April Preise N.	H.	Quelle der Preisangabe
61	Rhodium	g	24,00		24,00		24,00		24,00		Heraeus, Hanau.
62	—	„	12,00		12,00		12,00		12,00		de Haën, Hannov.
63	Rubidium, elektrolyt.	„	20,00		20,00		20,00		20,00		„
64	Ruthenium	„	10,00		10,00		10,00		10,00		Heraeus, Hanau.
65	Sauerstoff, Bombe von 250 Liter	pro Bombe	4,00		4,00		4,00		4,00		de Haën, Hannov.
66	Schwefel, raff., Pulver, säurefrei	100 kg	18,00	20,00			18,00	20,00			D
67	— — in Stücken	Tonne	64,00		64,00		64,00		64,00		London.
68	Selen, Stangen	kg	120,00		120,00		120,00		120,00		de Haën, Hannov.
69	Silber	„	73,75	75,25	73,00	74,00	72,25	74,00	69,25	73,10	Hamburg.
70	— Unze in engl. Pence		25	$25\frac{7}{16}$	$24\frac{13}{16}$	$24\frac{15}{16}$	$24\frac{12}{16}$	$24\frac{14}{16}$	$23\frac{8}{16}$	$24\frac{8}{16}$	London.
71	Silicium, krystall.	kg	200,00		200,00		200,00		200,00		de Haën, Hannov.
72	— amorph, mit *HF* gereinigt	„	140,00		140,00		140,00		140,00		„
73	Stickstoff in Bomben										—
74	Strontium, elektrolyt.	g	8,00		8,00		8,00		8,00		Kahlbaum, Berlin.
75	Tantal	„	15,00		15,00		15,00		15,00		de Haën, Hannov.
76	Tellur, Stangen	kg	450,00		450,00		450,00		450,00		„
77	Thallium	„	110,00		110,00		110,00		110,00		„
78	Thorium	g	33,00		33,00		33,00		33,00		„
79	Titan, rein	kg	80,00		80,00		80,00		80,00		„
80	— reinstes	„	200,00		200,00		200,00		200,00		„
81	Uran	„	800,00		800,00		800,00		800,00		„
82	Vanadin, geschmolzen	g	5,00		5,00		5,00		5,00		„
83	Wasserstoff, komp. in Bombe	1000 Liter	10,00		10,00		10,00		10,00		„
84	Wismut, käufl.	kg	13,00		13,00		13,00		13,00		„
85	— arsenfrei	„	14,50		14,50		14,50		14,50		„
86	Wolfram, Pulver, 95 %	„	3,25		3,25		3,00		3,00		„
87	Ytterbium	„	100,00		100,00		100,00		100,00		—
88	Yttrium	g	14,00		14,00		14,00		14,00		de Haën, Hannov.
89	Zink	100 kg	35,25	35,75	34,75	35,25	35,50	36,00	36,00	36,50	Metallges. Frkf.-M.
90	— gewöhnliches	Tonne	363,00	368,00	355,00	363,00	360,50	364,50	360,50	370,50	London.
91	— bessere Marken	„	368,00	373,00	360,50	368,00	365,50	369,50	365,50	376,00	„
92	— gewalztes deutsches	„	450,00		450,00		450,00		450,00		„
93	Zinn, Stangen	„	2321,00	2367,00	2346,50	2386,50	2410,00	2564,00	2571,50	2674,00	„
94	— englisches	„	2403,00	2423,00	2413,00	2454,00	2464,00	2597,00	2603,00	2700,00	„
95	— Ia. raff. in Blöcken } (Glocke)	100 kg	228,00	234,00	229,00	235,00	236,00	2[illegible]4,00	255,00	264,00	Tostedter Zinnw.
96	— Ia. „ „ Stangen }	100 „	230,00	236,00	231,00	237,00	238,00	256,00	257,00	266,00	Robertson & Bense.
97	Zirkonium, techn.	kg	400,00		400,00		400,00		400,00		de Haën, Hannov.
98	**B. Legierungen.**		—	—	—	—	—	—	—	—	—
99	Aluminiumbronze, 5 % *Al*	kg	3,00				3,00				D
100	— 10 % *Al*	„	4,00				4,00				„
101	Aluminium-Eisen, 20 % *Al*	„	4,00				4,00				„
102	Aluminium-Magnesium, Magnalium, Stücke	„	15,00				15,00				„
103	Constantan										—
104	Cupro- s. Kupferlegierungen.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
105	Eisenbor, 20 % *B*	kg	20,00				20,00				D
106	Eisenchrom, 40 % *Cr*	100 kg	65,00	70,00			65,00	70,00			„
107	— 50 % *Cr*	100 „	95,00	105,00			95,00	105,00			„
108	— 60 % *Cr*	100 „	110,00	125,00			110,00	125,00			„
109	Eisenmangan, 50 % *Mn*	100 „	36,00				36,00				„
110	— 80 % *Mn*	100 „	45,00				45,00				„
111	Eisenmolybdän, 50 % *Mo*	kg	9,50				9,50				„
112	Eisennickel, 50 % *Ni*	„	3,50				3,50				„
113	— 90 % *Ni*	„	5,25				5,25				„
114	Eisensilicium, 15 % *Si*	100 kg	28,00				28,00				„
115	Eisentitan, geschm., 20—25 % *Ti*	kg	4,00	5,50			4,00	5,50			A. Therm.-G. Ess.
116	Eisenvanadin, 5 % *V*	„	14,00				14,00				D
117	Eisenwolfram, 50 % *W*	„	3,50				3,50				„
118	Eisenzink, 5 % *Fe*	100 kg	80,00				80,00				„
119	Kupfermangan, 30 % *Mn*, techn. *Fe*-frei	100 „	375,00				375,00				A. Therm.-G. Ess.
120	Kupfernickel, 40 % *Ni*	100 „	345,00	375,00			345,00	375,00			D
121	Magnalium s. Aluminium-Magnesium.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
122	Manganzink, 20 % *Mn*	kg	2,50				2,50				A. Therm.-G. Ess.
123	Manganzinn, 50 % *Mn*	„	4,75				4,75				„
124	Manganin (*Ni*, *Mn*, *Cu*), Draht	„	10,00				10,00				D
125	Natriumblei	„	5,00				5,00				„
126	Neusilber										—
127	Nickelin										—
128	Phosphorbronze										—
129	Platiniridium										—
130	Woodsches Metall, Schmelzp. 75°	kg	15,00				15,00				D
131	**C. Anorganische Verbindungen.**		—	—	—	—	—	—	—	—	—
132	Alaun s. Kalium-Aluminiumsulfat.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
133	Aluminiumcarbid	100 kg	260,00	300,00			260,00	300,00			D
134	Aluminium-Natriumfluorid, Kryolith, künstlicher	100 „	70,00				70,00				de Haën, Hannov.
135	Aluminiumoxyd, rein	kg	5,00	5,50			5,00	5,50			D
136	— Korund	100 kg	175,00	200,00			175,00	200,00			„
137	Ammoniak, wasserfrei, in Eisencylinder, netto	kg	2,25	2,50			2,25	2,50			„
138	Ammoniumchlorid, kryst., f. galv. Elem.	100 kg	52,00				52,00				de Haën, Hannov.
139	— sublimiert	100 „	80,00				80,00				„
140	Ammoniumnickelsulfat, kryst.	100 „	80,00				80,00				D
141	Ammoniumpersulfat	kg	2,50	2,75			2,50	2,75			„
142	Ammoniumsulfat, roh	Tonne	230,00	232,50	235,00		241,50	245,50	245,50	247,00	London u. Manch.
143	— rein kryst.	100 kg	68,00	74,00	68,00	74,00	68,00	74,00	68,00	74,00	D
144	Antichlor, siehe Natriumhyposulfit.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
145	Antimonoxyd, arsenfrei, 99 %	100 „	118,00	125,00			118,00	125,00			D
146	Antimontrisulfid (Antimon. crudum)	100 „	40,00	45,00			40,00	45,00			„
147	Arsenik, Pulver	Tonne	314,50	317,00	301,50	317,00	286,30	296,50	286,30	296,50	Manchester.
148	— in Klumpen	„	327,20		327,20		327,20		327,20		London.
149	Baryumchlorid, techn. calcin., 95 %	100 kg	14,00	15,50			14,00	15,00			D

Nr.	Name der Chemikalien		1. bis 15. März Preise N.	H.	16. bis 31. März Preise N.	H.	1. bis 15. April Preise N.	H.	16. bis 30. April Preise N.	H.	Quelle der Preisangabe
150	Baryumsuperoxyd, techn. wasserfr., 85 %	100 kg	80,00	85,00			80,00	85,00			D
151	Bleicarbonat, Bleiweiss, techn. . . .	100 „	50,00		50,00		50,00		50,00		de Haën, Hannov.
152	Bleichromat, Chromgelb, Ia. . . .	100 „	210,00				210,00				D
153	— Chromrot	100 „	130,00				130,00				„
154	Bleioxyd, Glätte	100 „	22,70	23,70	23,50	24,50	25,00	26,00	25,40	26,50	Anh. Bl.- u. S.-W.
155	— Mennige	100 „	41,60		41,60		41,60		41,60		London.
156	Bleisulfat	100 „	21,50	22,50	22,50	23,50	24,00	25,00	24,50	25,50	Anh. Bl.- u. S.-W.
157	Bleisuperoxyd, chem. rein, manganfrei	100 „	360,00		360,00		360,00		360,00		de Haën, Hannov.
158	— techn., 96—98 %	100 „	85,00				85,00				„
159	Blutlaugensalz s. Kaliumeisencyanid.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
160	Borax s. Natriumborat.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
161	Borsäure, techn. krystall.	100 „	50,00	54,00			50,00	54,00			D
162	Braunstein s. Mangansuperoxyd.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
163	Cadmiumsulfat, techn.	kg	4,50	5,00			4,50	5,00			D
164	Calciumcarbid, einschl. gew. Verpack.	1000 kg	278,00	293,00	278,00	293,00	278,00	293,00	278,00	293,00	Frachtbasis Hamb.
165	Calciumchlorid, roh calcin, 93—95 %, Brocken	100 „	10,00	15,00			10,00	15,00			D
166	Calciumfluorid (Flussspat)	100 „	7,00	7,50			7,00	7,50			„
167	Calciumhypochlorit (Chlorkalk) . .	Tonne	130,40	135,50	130,40	135,50	130,40	135,50	130,40	135,00	Manchester.
168	— — (Verbandspreis)	„	143,00		143,00		143,00		143,00		London.
169	Carborundum s. Siliciumcarbid.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
170	Cerchlorid, rein, frei von *Di* und *La*	kg	150,00				150,00				D
171	Cererden, gemischte, techn. wasserfr.	„	6,00				6,00				„
172	Cerit	„	5,00				5,00				„
173	Chilisalpeter s. Natriumnitrat.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
174	Chlorbrom	„	16,00				16,00				D
175	Chlorkalk s. Calciumhypochlorit.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
176	Chromfarben s. Bleichromat.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
177	Chromoxyd, chem. rein, wasserfrei .	„	3,50	4,00			3,50	4,00			D
178	Chromsäure, rein, schwefelsäurefrei	„	510,00		510,00		510,00		510,00		de Haën, Hannov.
179	Eisenoxyd, gelb	100 kg	110,00				110,00				D
180	— rot, calcin., rein, I	100 „	200,00				200,00				„
181	Eisenoxyduloxyd, gefällt, chem. rein	kg	2,80	3,00			2,80	3,00			„
182	Eisenoxydulsulfat, rein kryst. . . .	100 kg	17,00	20,00			17,00	20,00			„
183	Ferro(i)cyankalium s. Kaliumeisencyan.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
184	Flussspat s. Calciumfluorid		—	—	—	—	—	—	—	—	—
185	Goldchlorid, kryst. gelb	100 g	152,00				152,00				D
186	Hydroxylamin, salzsaures	kg	35,00				35,00				„
187	Kaliumaluminiumsulfat, Alaun, techn.	100 kg	16,00	17,00			16,00	17,00			„
188	Kaliumbicarbonat, rein	100 „	90,00				90,00				„
189	Kaliumbichromat	100 „	51,00		51,00	60,00	46,00	51,00	46,00	51,00	London u. Manch.
190	— Ia.	100 „	61,00		61,00		61,00		60,00	61,00	Köln.
191	Kaliumbisulfat, techn. entwässert .	100 „	52,00	55,00			52,00	55,00			D
192	Kaliumbromid, kryst.	kg	4,15				4,15				„
193	Kaliumcarbonat, raff., 80 %	100 kg	32,00		32,00		32,00		32,00		Köln.
194	— — 90 %	100 „	36,00		35,00	36,00	35,00		35,00		„
195	Kaliumchlorat, rein kryst.	100 „	85,00				80,00				de Haën, Hannov.
196	Kaliumchlorid (Sylvin), 12,4 % *K*, N. für Inland, H. für Ausland .	100 „	1,50	1,90			1,50	1,90			V.-S. Stassfurt.
197	— 80 % } Bei 500 Doppelcentnern, Zuschlag für kleinere Mengen	100 „	14,25				14,25				„
198	— 90 „	100 „	14,55				14,55				„
199	— 95 „	100 „	14,75				14,75				„
200	— 98 „	100 „	15,15				15,15				„
201	— 98 „ höchstens 0,5 % $NaCl$ . .	100 „	15,25				15,25				„
202	Kaliumchromat, techn. kryst . . .	100 „	108,00	115,00			108,00	115,00			D
203	Kaliumcyanid, 98—100 %	100 „	200,00		200,00		200,00		200,00		de Haën, Hannov.
204	Kaliumeisencyanid, rot. Blutlaugensalz	kg	2,80	3,00			2,80	3,00			D
205	Kaliumeisencyanür, gelb. Blutlaugens.	100 kg	91,00	97,00	91,00	93,00	91,00		91,00		Manch. u. London.
206	— — — Ia.	100 „	110,00		110,00		110,00		110,00		Köln.
207	Kaliumfluorid, rein	100 „	360,00				360,00				D
208	Kaliumhydroxyd, 80 %	100 „	66,00		66,00		66,00		66,00		de Haën, Hannov.
209	— 88—90 %	Tonne	71,00		71,00		71,00		71,00		„
210	Kaliumjodid, Ph. G. IV	kg	19,50				19,50				D
211	Kaliummagnesiumchlorid, Karnallit, 9 % *K*, N. für Inl., H. für Ausl.	100 kg	0,90	1,20			0,90	1,20			V.-S. Stassfurt.
212	— — 14 % *K*, $KMgCl_3 \, 6 H_2O$ . .	100 „	60,00				60,00				D
213	Kalium-Magnesiumsulfat, calciniert, 48 % K_2SO_4 und 2,5 % Cl . .	100 „	8,00				8,00				V.-S. Stassfurt.
214	— kryst., 40 % K_2SO_4, 1 % Cl . .	100 „	6,40				6,40				„
215	Kaliummanganat, roh, grün	100 „	70,00				70,00				D
216	Kaliumnitrat, engl. raff	Tonne	404,00		404,00		404,00		404,00		London.
217	— chem. rein, kryst., Ph. G. IV . .	100 kg	70,00				70,00				D
218	Kaliumpercarbonat	kg	15,00		15,00		15,00		15,00		de Haën, Hannov.
219	Kaliumperchlorat, roh	100 kg	70,00				70,00				D
220	Kaliumpermanganat	100 „	80,00		80,00		75,00		75,00		de Haën, Hannov.
221	Kaliumpersulfat	kg	4,00		4,00		4,00		4,00		„
222	Kaliumsilikat, Wasserglaslös., 28-30° Be.	100 kg	20,00	25,00			20,00	25,00			D
223	Kaliumsulfat. 90 % K_2SO_4, 2½ % Cl	100 „	16,45				16,45				V.-S. Stassfurt.
224	— 96 % K_2SO_4, 1 % Cl	100 „	16,85				16,85				„
225	Karborundum s. Siliciumcarbid.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
226	Karnallit s. Kaliummagnesium.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
227	Kieserit s. Magnesiumsulfat.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
228	Kobaltchlorid, chem. rein, kryst. . .	kg	6,75	7,00			6,75	7,00			D
229	Kobaltoxyd, Kobaltblau, Ia.	„	60,00				60,00				„
230	Kobaltsulfat, chem. rein, kryst. . .	„	7,00				7,00				„
231	Kohlensäure, flüss., in 20 kg-Bomben	100 kg	80,00				80,00				„
232	Korund s. Aluminiumoxyd.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
233	Kryolith s. Natriumaluminiumfluorid.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
234	Kupfercarbonat, bas. Lasur	100 „	260,00	265,00			260,00	265,00			D
235	— — Malachit	100 „	160,00	170,00			160,00	170,00			„
236	Kupferchlorid, techn. kryst.	100 „	125,00	135,00			125,00	135,00			„
237	Kupferoxyd, chem. rein, Pulver . .	100 „	300,00				300,00				„
238	Kupfersulfat, Ia.	100 „	42,00		10,00	41,00	42,00		40,50	42,00	Köln.
239	—	Tonne	388,50	440,00			378,00	414,00	373,00	409,00	London u. Manch.
240	Lithiumchlorid	kg	17,00				17,00				D

Nr.	Name der Chemikalien		1. bis 15. März Preise N.	H.	16. bis 31. März Preise N.	H.	1. bis 15. April Preise N.	H.	16. bis 30. April Preise N.	H.	Quelle der Preisangabe
241	Lithopon	100 kg	20,00	23,00	20,00	23,00	19,00	22,00	19,00	22,00	Anh. Bl.- u. S.-W.
242	Magnesiumchlorid, techn. geschm.	100 „	7,00	8,00			7,00	8,00			D
243	Magnesiumoxyd, gebr. MgO	100 „	270,00				270,00				„
244	Magnesiumsulfat, Kieserit, calciniert	100 „	2,60				2,60				V.-S. Stassfurt.
245	Manganoxyd, wasserfr., techn.	100 „	100,00				100,00				D
246	Mangansuperoxyd, Braunst., 90 95 %	100 „	70,00	75,00			70,00	75,00			„
247	Mennige s. Bleioxyd, Mennige.		—	—	—		—	—			—
248	Molybdänoxyd (-säure)	kg	7,00	7,50			7,00	7,00			D
249	Molybdänsulfid (-glanz), roh	„	3,80	4,00			3,80	4,00			„
250	Natriumaluminiumfluor., künstl. Kryol.	100 kg	70,00				70,00				de Haën, Hannov.
251	Natriumbicarbonat	Tonne	148,00		148,00		148,00		148,00		London.
252	—	„	133,00	138,00	128,50	138,00	128,00	138,00			Manchester.
253	Natriumbichromat, kryst. pur.	100 kg	85,00	90,00			85,00	90,00			D
254	Natriumborat, Borax, Ia. raff.	100 „	28,00		28,00		28,00	29,00	28,00		Köln
255	— — kryst	Tonne	266,00		266,00		266,00		266,00		London.
256	— — pulv.	„	286,00		286,00		286,00		286,00		„
257	Natriumbromid, kryst.	kg	4,55				4,55				D
258	Natriumcarbonat, Sodaasche, 50 %	Tonne	123,00		123,00		123,00		123,00		London.
259	Natriumchlorat, reinstes entwässertes	100 kg	100,00		100,00		100,00		100,00		de Haën, Hannov.
260	Natriumchlorid, rein, Ph. G. IV	100 „	40,00				40,00				D
261	Natriumchromat, techn	100 „	55,00	60,00	55,00	60,00	50,00	56,00	50,00	56,00	„
262	Natriumhydroxyd, 76—77 %	Tonne	211,60	217,00	211,60	215,00	211,60	215,00			Manchester.
263	— 70 %	„	196,30	202,00	196,30	202,00	196,30	202,00			„
264	— 60 %	„	176,20	180,50	176,20	180,50	176,20	180,50			„
265	— 70 %	„	215,00		215,00		215,00		215,00		London.
266	Natriumhyposulfit (Antichlor), kryst.	100 kg	13,00	15,00			13,00	15,00			D
267	Natriumjodid, entwäss., Ph. G. IV	kg	21,75				21,75				„
268	Natriummanganat, roh, grün	100 kg	38,00	42,00			38,00	42,00			„
269	Natriumnitrat, Chilisalpeter	100 „	19,90	20,65	19,50	20,65	18,15	19,50	16,95	18,50	Antwerpen.
270	— — raff.	100 „	20,40	21,00	20,55	21,00	19,40	20,20	17,10	19,15	Hamburg.
271	— — —	Tonne	217,30		217,30		217,39		217,30		London.
272	— — gew.	„	214,70		214,70		212,00		207,00		„
273	Natriumperchlorat	kg	3,80		3,80		3,80		3,80		de Haën, Hannov.
274	Natriumpersulfat, rein	„		6,00				6,00			„
275	Natriumsilikat, Wasserglaslösung, 50—55° Be.	100 kg	15,00	18,00			15,00	18,00			D
276	Natriumsulfat, rein, Ph. G. IV	100 „	18,00				18,00				„
277	Natriumsulfantimoniat (Schlippesches Salz), techn.	100 kg	50,00	55,00			50,00	55,00			„
278	Natriumsuperoxyd	kg	3,75	5,00			3,75	5,00			„
279	Nickelammoniumsulfat s. Ammonium.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
280	Nickeloxyd, techn.	„	3,50	3,60			3,50	3,60			D
281	Nickelsulfat, -Vitriol, kryst.	100 kg	95,00	100,00			95,00	100,00			„
282	Phosphorsäure, glasig in Stücken	kg	2,75	2,90			2,75	2,90			„
283	Platinchlorid	„	1025,00				1025,00				Heraeus, Hanau.
284	Potasche s. Kaliumcarbonat.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
285	Quecksilberchlorid, techn., pulv.	„	4,80		4,80		4,70		4,70		de Haën, Hannov.
286	Quecksilberchlorür, techn., pulv.	„	5,78		5,78		5,68		5,68		„
287	Quecksilbernitrat	„	5,15	5,35			5,15	5,35			D
288	Quecksilbersulfid, Zinnober	„	6,25				6,25				„
289	Rutil s. Titanoxyd.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
290	Salmiak s. Ammoniumchlorid.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
291	Salpeter s. Kaliumnitrat.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
292	Säuren s. Wasserstoffverbindungen.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
293	Schlippesches Salz s. Natriumsulfantimoniat.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
294	Schwefelkohlenstoff, rektif.	100 kg	45,00	50,00			45,00	50,00			D
295	Silbernitrat, kryst.	kg	51,50		51,50		50,00		49,00		de Haën, Hannov.
296	Siliciumcarbid (Karborundum)	kg	2,90	3,40			2,90	3,40			D
297	Soda s. Natriumcarbonat.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
298	Thermit	„	1,75				1,75				A. Therm.-G. Ess.
299	Titansäure, Rutil, nat.	100 kg	210,00				210,00				D
300	Uranoxyd, rot, Uransäure	kg	54,00				54,00				„
301	Vanadinsäure	„	75,00	80,00			75,00	80,00			„
302	Wasserglas s. Natrium- u. Kaliumsilikat		—	—			—	—	—	—	—
303	Wasserstoffverbindungen, Säuren:		—	—			—	—	—	—	—
304	Bromwasserstoffsäure, 1,490, 48 %	kg	6,50				6,50				D
305	Fluorwasserstoffsäure, techn., 50 %	100 kg	45,00				45,00				„
306	Phosphorsäure, flüssig, rein, 50°	100 „	152,00	160,00			152,00	160,00			„
307	— — arsenfrei, 40 %	100 „	50,00	55,00			50,00	55,00			„
308	Salpetersäure, techn., 40° Be.	100 „	32,00		32,00		32,00		32,00		de Haën, Hannov.
309	— chlorfrei, gereinigt, 40° Be.	100 „	36,00				36,00				„
310	— rauchend, rot, 50,5° Be	100 „	85,00				85,00				„
311	Salzsäure, roh, 1,190	100 „	13,50				13,50				„
312	— gereinigt, arsenfrei, 20° Be.	100 „	9,50				9,50				„
313	— — — 23° Be.	100 „	14,00				14,00				„
314	Schwefels., roh, 66° Be. inkl. Ballon	100 „	9,50				9,50				„
315	— gereinigt, 66° Be.	100 „	15,50		15,50		15,50		15,50		„
316	— arsenfrei, 66° Be.	100 „	11,00		11,00		11,00		11,00		„
317	— gerein., für Akkumulat., 19° Be.	100 „	5,00				5,00				„
318	— — — — 21° Be.	100 „	5,50				5,50				„
319	— reinste, anhydr.	100 „	35,00		35,00		35,00		35,00		„
320	Wismutnitrat, kryst.	kg	7,50	8,00			7,50	8,00			D
321	Wolframsäure	100 kg	275,00	300,00			275,00	300,00			„
322	Yttererde, *Er*-haltig, *Ce*-frei	kg	100,00				100,00				„
323	Zinksulfat, raff., kryst.	100 kg	13,50	15,00			13,50	15,00			„
324	Zinkchlorid, chem. rein, entwässert	100 „	75,00	80,00			75,00	80,00			„
325	Zinnchlorür, Zinnsalz, kryst., rein	kg	1,90				1,90				„
326	Zinnchlorid, wasserfrei, rauchend	100 kg	500,00	550,00			500,00	550,00			„
327	Zinnoxyd, gefällt	100 „	235,00	240,00			235,00	240,00			„
328	Zinnober s. Quecksilbersulfid.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
329	Zirkonoxyd, anhydr., chem. rein	kg	60,00				60,00				D
330	**D. Organische Verbindungen.**		—	—	—	—	—	—	—	—	—
331	Acetaldehyd, 95—100 %	kg	4,50				4,50				D
332	Aceton, techn.	100 kg	110,00	120,00			110,00	120,00			„

Nr.	Name der Chemikalien		1. bis 15. März Preise N.	H.	16. bis 31. März Preise N.	H.	1. bis 15. April Preise N.	H.	16. bis 30. April Preise N.	H.	Quelle der Preisangabe
333	Aether (Aethyl- od. Schwefel-) 0,72, Ph G. IV	100 kg	75,00				75,00				D
334	Alkohol, Methyl, techn., 90% . . .	100 „	110,00		110,00		110,00		105,00		de Haën, Hannov.
335	— Aethyl, 70er	100 „	34.20	35,10	34,00	34,10	33.80	34.00	33,60	33,80	Berlin.
336	Ameisensäure, 1,20 spez. Gew., 90%	kg	3,50				3,50				D
337	Ammoniumacetat, chem. rein, kryst.	100 kg	230,00				230,00				„
338	Ammoniumoxalat, chem. rein, kryst.	100 „	158,00				158,00				„
339	Azobenzol, chem. rein	kg	20,00				20,00				„
340	Benzaldehyd, Bittermandelöl, künstl.	„	3.75	4,00			3,75	4,00			„
341	Benzoësäure, aus Toluol, subl. . .	100 kg	425,00				425,00				„
342	Benzol, aus Steinkohlen, Siedepunkt 80°, spez. Gew. 0,88 . .	100 „	55.00				55,00				„
343	Bleiacetat, Bleizucker, kryst . . .	100 „	55,00	58 00			55,00	58,00			„
344	Carbide s. anorgan. Verbindungen.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
345	Chloroform, Ph. G. IV.	100 „	200,00				200,00				D
346	Cyanverbindungen s. anorgan. Verbindungen.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
347	Essigsäure, Eisessig, 99—100% . .	100 kg	65,00	70,00			65,00	70,00			D
348	— -anhydrid, chem. rein	kg	5.50	6,00			5.50	6.00			„
349	— chem. rein, 50%	100 kg	37,00	40.00			37.00	40,00			„
350	— techn., 50%, *Fe*- und *Cu*-frei .	100 „	30,00	32,00			30,00	32,00			„
351	— — 30%, *Fe*- und *Cu*-frei . . .	100 „	18,50	21,00			18,50	21,00			„
352	Formaldehyd, Formol, 40%	100 „	110,00	120,00			110.00	120.00			„
353	Glycerin, 28°	100 „	100,00		100,00		110,00	112.00	112,00		Köln.
354	Harnstoff, chem. rein, kryst. . . .	kg	14,00				14.00				D
355	Jodoform, Ph. G. IV	„	27,00				27.00				„
356	Natriumacetat, chem. rein, Ph. G. IV	100 kg	45,00				45,00				„
357	Oelsäure (Stearinöl)	100 „	80,00				80,00				„
358	— (Leinölsäure)	100 „	140.00				140,00				„
359	Paraffin, Ia., Schmelzpunkt 37—38°	100 „	85.00				85,00				„
360	— — — 60—62°	100 „	100,00	110.00			100.00	110.00			„
361	— roh	100 „	65,00				65.00				„
362	Phenol, Carbols., chem. rein, kryst.	100 „	175.00				175.00				„
363	Pikrinsäure, raff. kryst.	100 „	260,00	270,00			260,00	270,00			„
364	Pyridin, chem. rein, Schmelzp. 116-118°	kg	8,25				8.25				„
365	Pyrogallussäure, kryst.	„	15,00				15,00				„
366	Salicylsäure, chem. rein, kryst., Ph. G. IV	„	3,05	3,20			3,05	3,20			„
337	Schwefelkohlenstoff, rektifiziert . .	100 kg	37,00	45,90			37,00	45,00			„

Wir bitten diejenigen Firmen, welche an der Lieferung der verzeichneten, oder anderer für die elektrochemische Industrie wichtigen Chemikalien Interesse haben, uns durch Zusendung von Preisnotierungen zu unterstützen. Auf Wunsch schicken wir zeitig Korrekturbogen der Liste aus und setzen auch gern die Namen der uns Preise aufgebenden Firmen in die Schlussspalte der Liste. Auch die Leser bitten wir, falls sie an den Preisbewegungen einer in der Preisliste nicht aufgenommenen Substanz Interesse haben, uns ihre Wünsche mitzuteilen.

H. D.

SPRECHSAAL.

Zur Schmelzpunktbestimmung des Mangans.

Herr Dr. O. Prelinger-Wien war so liebenswürdig, mich darauf aufmerksam zu machen, dass er schon im Jahre 1894 die Bildung von Manganstickstoffverbindungen untersucht hat, und zwar bei Verbindung von schwammigem Mangan, das er aus dem Manganamalgam gewonnen, und diese Beobachtungen sind veröffentlicht in den Wiener Sitzungsberichten, mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse, Br. 103, Abt. II, 6. Mai 1894.

Hanau, den 12. Mai 1902. W. C. Heraeus.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit, und zwar nach dem Auslande unter Kreuzband, nach dem Inlande ohne solches, wie bei Tageszeitungen. Die Nachlieferung fehlender Nummern ist deshalb im Inlande möglichst bald bei der Bestell-Postanstalt nachzusuchen, ebenso ist diese — wie auch die Geschäftsstelle — von Adressenänderungen zu benachrichtigen. Etwaige weitere Mitteilungen über fehlende Hefte, insbesondere vom Auslande, sind an die Geschäftsstelle zu richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Herausgegeben

von der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie (früher Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft)

unter Leitung von

Prof. Dr. R. ABEGG-Breslau.

Verlag von WILHELM KNAPP in Halle a. S.

Nr. 22. | 29. Mai 1902. | VIII. Jahrgang.

Die Zeitschrift für Elektrochemie erscheint wöchentlich einmal an jedem Donnerstag im monatlichen Umfang von etwa 6 Bogen. Das Abonnement kostet vierteljährlich Mk. 4,—. Für Mitglieder der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft kostenfrei. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post (Post-Zeitungs-Katalog Nr. 8485), sowie die Verlagsbuchhandlung von Wilhelm Knapp in Halle a. S., Mühlweg 19, entgegen; Inserate werden für die dreigespaltene Petitzeile mit 30 Pfg. berechnet. Bei Wiederholungen tritt Ermässigung ein.

Die Adresse der Redaktion für Manuskripte u. s. w. ist: Professor Dr. R. Abegg, Breslau, Kaiser Wilhelmstrasse 70. Alle **geschäftlichen Zusendungen** werden an Herrn Privatdozent Dr. H. Danneel, Aachen, Theresienstrasse 19, erbeten. Von Originalarbeiten werden, wenn andere Wünsche **auf den Manuskripten** oder **Korrekturbogen** nicht geäussert werden, den Herren Autoren 25 Sonderabdrücke zugestellt.

Inhalt des zweiundzwanzigsten Heftes.

Namen- und Sach-Register.

(Fortsetzung umseitig.)

Bei der Redaktion eingegangene Abhandlungen:

Franz Hanaman: Ein Apparat für elektroanalytische Zwecke (23. 5.). — G. Gin: Ueber die Reaktionen bei der Bildung von Calciumcarbid. — Franz Fischer: Verhalten von Bleianoden in Phosphorsäure (23. 5.).

// ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 22. 29. Mai 1902. VIII. Jahrgang.

BEITRAG ZUR ELEKTROANALYSE DES QUECKSILBERS.

Von Dr. *E. Bindschedler*.

(Mitteilung aus dem Physikalisch-chemischen [Elektrochemischen] Institut der Techn. Hochschule Karlsruhe.)

Anlässlich einiger elektroanalytischer Uebungen, wobei ich mich an die Vorschriften in Neumanns: „Theorie und Praxis der analytischen Elektrolyse der Metalle" hielt, beschäftigte mich auch die Abscheidung des Quecksilbers aus Quecksilberchlorid in schwefelsaurer und in cyanalkalischer Lösung. Beide Methoden lieferten tadellose Niederschläge, hingegen waren die quantitativen Resultate meistens unbefriedigend. Mein verehrter Lehrer, Herr Prof. Dr. M. Le Blanc, veranlasste mich deshalb, die Verhältnisse festzustellen, unter denen eine quantitative Bestimmung mit Sicherheit ausführbar ist.

Ich verwendete als Quecksilbersalz chemisch reines $HgCl_2$ (Präparat von Merck), und zur Aufnahme des Niederschlags eine mattierte Platinschale von etwa 100 qcm Oberfläche und 150 ccm Fassungsinhalt. Nach beendigter Elektrolyse wurde stets ohne Stromunterbrechung ausgewaschen, das Wasser mit Filtrierpapier möglichst entfernt und der Niederschlag schliesslich im Exsikkator über $CaCl_2$ getrocknet.

Neumann giebt in seinem Lehrbuch S. 142, wo auch die Original-Litteratur angegeben ist, die mir leider nur zum kleinen Teil zugänglich war, über die Abscheidung aus schwefelsaurer Lösung folgende Vorschrift:

„Man löst 0,5 g $HgCl_2$ in Wasser, versetzt mit 1 bis 2 ccm H_2SO_4 und elektrolysiert mit 0,5 bis 1 Ampère bei gewöhnlicher Temperatur. Die Spannung beträgt je nach dem Säurezusatz 3,5 bis 5 Volt. Beendet ist die Ausscheidung in 2 bis $2^1/_2$ Stunden, sie erfolgt in kleinen, silberglänzenden Tröpfchen, die bei Anwendung der angegebenen Quecksilbermenge nur an einigen Stellen zusammenlaufen, trotzdem aber fest an der Schalenwand haften. Um sich zu überzeugen, ob alles Quecksilber aus der Lösung ausgefällt ist, leitet man in eine herausgenommene Probe H_2S, oder bei sauren Lösungen versetzt man einfach mit einigen Tropfen Schwefelammon, vorhandenes *Hg* giebt sich durch Bräunung zu erkennen. Das Waschen und Trocknen des ausgeschiedenen *Hg* erfolgt in der oben angegebenen Weise."

Nachfolgend stehen die nach dieser Methode erhaltenen Analysenresultate bei Variierung der Zeitdauer. Die Bestimmungen wurden bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt. Der theoretische *Hg*-Gehalt in $HgCl_2$ beträgt 73,80 %.

Nr.	Angewandt Gramm $HgCl_2$	Entsprechend Gramm *Hg*	Stromstärke in Amp.	Spannung in Volt	Zeitdauer in Stunden	Erhalten Gramm *Hg*	% *Hg*
1	0,4986	0,3679	1,0	3,5	3	0,3667	73,54
2	0,5000	0,3695	1,0	3,7	3	0,3472	69,33
3	0,5000	0,3690	1,0	3,7	5	0,3636	72,72
4	0,5062	0,3735	1,0	3,6	$2^1/_2$	0,3416	67,5
			1,0		$3^3/_4$	0,3660	72,4
			1,0		$7^1/_4$	0,3716	73,40
5	0,5000	0,3690	0,8	3,5	5	0,3662	73,24
6	0,5000	0,3690	0,8	3,5	7	0,3682	73,64
7	0,4990	0,3683	0,8	3,5	$7^1/_2$	0,3690	73,94
8	0,4800	0,3542	0,5	3,3	15	0,3544	73,83

Aus diesen Analysen geht deutlich hervor, dass eine vollständige Fällung des *Hg* unter den angegebenen Verhältnissen erst nach 7 Stunden mit Sicherheit erreicht ist. In allen Fällen, wo bei kürzerer Dauer der Elektrolyse sich ein zu niedriger Wert ergab, konnte auch das *Hg* im Waschwasser nachgewiesen werden.

Sehr instruktiv ist Versuch 4. Derselbe ist in folgender Weise zu deuten: 0,5062 g $HgCl_2$ + 2 ccm H_2SO_4 wurden in 150 ccm Wasser gelöst und zunächst $2^1/_2$ Stunden lang mit 1 Amp. elektrolysiert; sodann wurde die restierende Flüssigkeit in frischer Schale $1^1/_4$ Stunden lang weiter elektrolysiert, der Elektrolyt entfernt, die Schale gewogen, von neuem mit demselben Elektrolyten beschickt und der Strom nochmals $3^1/_2$ Stunden lang hindurchgeleitet.

Es wurde gefunden:

nach $2^1/_2$ Std. 0,3416 g *Hg* = 67,5 %,
nach weiteren $1^1/_4$ „ 0,0250 „ *Hg* = 4,9 %,
„ „ $3^1/_2$ „ 0,0050 „ *Hg* = 1,0 %.

Insgesamt nach $7^1/_4$ Std. 0,3716 g *Hg* = 73,4 %.

Der Wert 73,4 % ist noch um 0,5 % zu niedrig (Theorie = 73,80 %), was aber wohl

durch Anhäufung von Versuchsfehlern bedingt ist, wenigstens liess sich im Waschwasser zuletzt kein Hg mehr nachweisen.

Jedenfalls ist durch vorliegende Versuche gezeigt, dass die in der Vorschrift angegebene Zeitdauer (2 bis $2^1/_2$ Stunden) nicht genügt, dass jedoch nach 7 Stunden die Fällung vollständig ist. —

Die Vorschrift **Neumanns** über die **Abscheidung aus der Lösung des Doppelcyanides** (S. 142 und 143) lautet folgendermaassen:

„Silber fiel aus einer Lösung mit überschüssigem Cyankalium zum Unterschiede von den sauren Lösungen als mattweisser Niederschlag, Quecksilber verhält sich ganz ähnlich. Löst man nämlich 0,5 g $HgCl_2$ in Wasser, setzt hierzu 3 g KCN, so entsteht alsbald eine klare Lösung, die, auf etwa 150 ccm verdünnt, mit einer Stromdichte von 0,5 bis 1 Amp. bei Zimmertemperatur elektrolysiert, einen dem Silber ähnlichen mattweissen Niederschlag liefert, in dem nur wenige Tröpfchen zusammenlaufen. Die Spannung beträgt 5,5 bis 6 Volt. In einer Stunde ist alles Quecksilber aus der Lösung ausgefällt. Ebenso glatt geht auch die Ausscheidung von statten, wenn bei gewöhnlicher Temperatur die Stromdichte nur 0,02 Amp. beträgt, die Ausfällung nimmt dann allerdings 12 Stunden in Anspruch. Auch ein Erwärmen der Cyankaliumlösung auf 60° ist nicht nachteilig für die Güte der Ausscheidung, die Ausfällung gelingt dann in noch kürzerer Zeit als vorher angegeben [1]."

Es folgen nun die bei gewöhnlicher Temperatur und bei hohen Stromstärken (bis 1 Amp.) nach dieser Methode von mir erhaltenen Resultate.

Nr.	Angewandt Gramm $HgCl_2$	Entsprechend Gramm Hg	Stromstärke in Amp.	Spannung in Volt	Zeitdauer in Stunden	Erhalten Gramm Hg	% Hg
1	0,4996	0,3687	0,8	4,7	1	0,3474	69,53
2	0,5000	0,3690	0,9	5,0	1	0,3540	70,80
3	0,5000	0,3690	0,9	5,0	1	0,3416	68,32
4	0,5132	0,3787	1,0	4,5	$1^3/_4$	0,3748	73,03
5	0,5054	0,3730	1,0	4,5	$1^3/_4$	0,3694	73,09
6	0,5000	0,3690	1,0	4,5	3	0,3650	73,00
7	0,5004	0,3693	0,8	4,5	6	0,3596	71,86
8	0,5026	0,3709	0,7	4,6	6	0,3656	72,74
9	0,4990	0,3683	0,5	4,1	12	0,3616	72,46
10	0,5000	0,3690	0,3		15	0,3660	73,20
11	0,2518	0,1858	0,7	4,6	1	0,1774	70,46
12	0,2434	0,1796	0,6	4,1	2	0,1729	71,03
13	6,2508	0,1851	0,5	4,1	4	0,1800	71,77

Die Resultate nach dieser Methode sind also ungenügend. Bei etwa einstündiger Elektrolyse findet man bedeutend zu wenig, und es lässt sich in der restierenden Flüssigkeit deutlich Hg nachweisen. Steigert man die Zeitdauer bis zu 6 Stunden, so werden die Ergebnisse zwar höher, sind aber immer noch etwa 1 % zu niedrig. Selbst beim Gang der Analyse während der Nacht wird noch nicht der theoretische Wert erreicht (Nr. 9 und 10).

In einigen Fällen, wie z. B. bei Versuch 7, liess sich auffallenderweise im Elektrolyten kein Hg mehr nachweisen, trotzdem das Resultat zu niedrig ausfiel. Besonders erwähnenswert ist auch Nr. 8. Nachdem sich bei sechsstündiger Dauer der Elektrolyse 0,3656 g Hg niedergeschlagen hatte, wurde der Elektrolyt während einer Stunde nochmals in frischer Schale weiter elektrolysiert, die Gewichtszunahme der Schale betrug aber nur noch 0,0005 g, also etwa 0,13 % statt der fehlenden 1,3 %. Ich erwähne noch, dass der Elektrolyt während des Stromdurchganges sich auf etwa 40° C. erwärmte.

Um die gefundenen merkwürdigen Verhältnisse aufzuklären, wurden noch weitere Versuche angestellt. Zunächst wurden Analysen bei geringer Stromstärke (unter 0,1 Amp.) ausgeführt, welche sämtlich über Nacht gingen.

Nr.	Angewandt Gramm $HgCl_2$	Entsprechend Gramm Hg	Stromstärke in Amp.	Spannung in Volt	Zeitdauer in Stunden	Erhalten Gramm Hg	% Hg
14	0,5004	0,3693	0,01 bis 0,02	2,3	15	0,3638	72,70
15	0,5000	0,3690	0,01 bis 0,02	2,2	15	0,3650	73,00
16	0,5000	0,3690	0,01 bis 0,02	2,2	15	0,3682	73,64
17	0,5010	0,3697	0,02 bis 0,03	2,7	15	0,3694	73,73
18	0,4994	0,3685	0,07	3,3	15	0,3684	73,76
19	0,5008	0,3696	0,06	3,1	15	0,3695	73,78
20	0,2246	0,1657	0,02	2,6	15	0,1652	73,55
21	0,2242	0,1655	0,02 bis 0,03	2,7	15	0,1660	74,04
22	0,2484	0,1833	0,05	3,0	15	0,1838	73,99

Die Güte dieser Methode wurde auch noch bei der Untersuchung zweier anderer Hg-Präparate, nämlich von rotem und gelbem HgO (von **Merck**) erprobt. Theoret. Hg-Gehalt 92,60 %.

Nr.	Angewandt Gramm	Entsprechend Gramm Hg	Stromstärke in Amp.	Spannung in Volt	Zeitdauer in Stunden	Erhalten Gramm Hg	% Hg
23	0,3516	0,3256	0,1	3,4	15	0,3256	92,60
24	0,3530	0,3269	0,1	3,3	15	0,3268	92,57

[1] Auch die vor kurzem erschienene Notiz von **Spare** und **Smith** über die elektrolytische Trennung von Quecksilber und Kupfer aus Cyankaliumlösungen bringt für vorliegende Frage nichts neues (siehe Ref. Zeitschr. f. Elektrochemie 1901, S. 963).

Die Methode liefert also sehr gute Resultate, wenn die Stromdichte mindestens 0,02 Amp. beträgt. Um ganz sicher zu gehen, arbeite man mit 0,03 bis 0,1 Amp.

Es folgen nun die Resultate, welche bei Anwendung von starken Strömen (bis 1 Amp.) und Erwärmen auf 60° C. erzielt wurden.

Nr.	Angewandt Gramm $HgCl_2$	Entsprechend Gramm Hg	Stromstärke in Amp.	Spannung in Volt	Zeitdauer in Stunden	Erhalten Gramm Hg	% Hg
25	0,5024	0,3707	1,0	4,5	1	0,3678	73,21
26	0,4964	0,3663	1,0	4,5	1	0,3635	73,24
27	0,5000	0,3690	1,0	4,5	1	0,3672	73,44
28	0,5030	0,3712	1,0	4,4	2	0,3700	73,56
29	0,5000	0,3690	0,7	4,0	3	0,3660	73,20
30	0,5006	0,3694	0,7	4,0	4	0,3674	73,39
31	0,5024	0,3707	1	4,6	4	0,3530	70,26
32	0,4976	0,3672	0,7	4,0	5	0,3510	70,54
33	0,2410	0,1778	0,7	4,0	1	0,1770	73,44
34	0,2510	0,1852	0,9	4,5	1	0,1826	72,75

Auch beim Erwärmen konnte also bei Anwendung von starken Strömen kein richtiges Resultat erhalten werden; nur Versuch 28 liegt nahezu innerhalb der Versuchsfehler. Auch hier konnte meistens in dem restierenden Elektrolyten kein *Hg* mehr nachgewiesen werden, und besonders auffallend erschien die Thatsache, dass bei längerer Zeitdauer die Resultate manchmal erstaunlich niedrig ausfielen (Versuch 31 und 32).

Bei der Zusammenstellung meiner Resultate konnte ich mich der Vermutung nicht erwehren, dass sich Quecksilber in relativ erheblicher Menge direkt verflüchtigen müsse; dass es dies bei gewöhnlicher Temperatur thut, ist ja schon besonders durch Daguerres Versuche bekannt. Nur sind über die Grösse der Flüchtigkeit keine genauen Angaben vorhanden.

In der Lösung liess sich nichts nachweisen, aus ihr liess sich nichts herauselektrolysieren, das Resultat war zu niedrig, namentlich beim Erwärmen und bei längerer Analysendauer; wo sollte das Quecksilber sonst geblieben sein? Bei näherem Zusehen erscheint auch diese Vermutung ganz plausibel. Wenn man nämlich bei 60° arbeitet, so verdunstet schon sehr viel Flüssigkeit, und dadurch kommt das fein verteilte Quecksilber bei verhältnismässig hoher Temperatur in grösserer Schicht mit der Atmosphäre in Berührung. Diese Vermutung fand auch noch darin eine Stütze, dass die Ergebnisse namentlich dann sehr niedrig ausfielen, wenn die Analyse über Mittag ging, es konnte dann das verdunstende Wasser nicht ersetzt werden, und infolge dessen stand dann eine verhältnismässig grosse *Hg*-Oberfläche mit der Atmosphäre direkt in Verbindung.

Es gelang mir denn auch, diese Verdunstung des *Hg* experimentell nachzuweisen, indem ich eine mit *Hg* überzogene *Pt*-Schale so weit mit Wasser bedeckte, dass ungefähr ein Rand von $^1/_2$ cm mit der Luft in Berührung war. Während einer Stunde hielt ich das Bad auf 60° C. und trocknete wie üblich im Exsikkator; die Gewichtsabnahme betrug volle 7 mg.

Um noch sicherer zu sein, erhitzte ich direkt die trockene, mit *Hg* überzogene Schale im Trockenschrank bei 60° C., der Verlust nach einer Stunde belief sich auf 6,4 mg. Ja, es liegen sogar Beobachtungen vor, nach denen schon bei Zimmertemperatur *Hg* merklich verdunstet, wenn es in feiner Verteilung an der Luft steht, hingegen bedürfen dieselben noch weiterer Bestätigung. Leider wurde ich auf diese Vorgänge erst zwei Tage vor Semesterschluss aufmerksam, und wegen Abschluss des Studiums ist es mir nicht vergönnt, in diese interessante und wichtige Frage über die Flüchtigkeit des Quecksilbers weiter einzudringen. Dieselbe wird jedoch im nächsten Semester von anderer Seite im hiesigen Laboratorium bearbeitet werden.

Nach diesen Beobachtungen erscheinen nun die Analysen mit höheren Stromstärken in einem ganz anderen Lichte. Die Abscheidung des *Hg* erfolgt jedenfalls nach einer, sicher aber nach zwei Stunden quantitativ; um Verluste zu vermeiden, wird man aber mit peinlicher Sorgfalt dafür Sorge zu tragen haben, dass das verdunstende Wasser succesive ersetzt wird, um den Kontakt des *Hg* mit der Luft zu vermeiden. Das ist zum Teil schon bei einigen Analysen geschehen, z. B. Nr. 27 und 28, welche kaum 0,4 % zu niedrig ausgefallen sind.

Arbeitet man bei 0,5 bis 1 Amp. bei gewöhnlicher Temperatur, so erwärmt sich der Elektrolyt auf etwa 40° C., auch hier sinkt deshalb das Flüssigkeitsniveau, und es treten die gleichen Erscheinungen ein wie beim Arbeiten bei 60° C. Dadurch erklären sich auch die niedrigen Resultate der Versuche 7 bis 10 bei langer Zeitdauer, indem dann eben grössere Quecksilberoberflächen durch Verdunsten des Wassers

blossgelegt werden. Arbeitet man bei ganz geringen Stromdichten, so tritt keine wahrnehmbare Temperaturerhöhung ein, infolgedessen ist auch die Verdunstung namentlich bei bedeckter Schale[1]) unmerklich und die Resultate sind nach dieser Methode, wie aus dem zahlreichen Analysenmaterial hervorgeht, sehr zuverlässig.

1) Leider finde ich in meinem Protokoll keine Angaben darüber, ob ich bei den einzelnen Versuchen mit bedeckter oder mit unbedeckter Schale gearbeitet habe; nur bei Nr. 9 (cyankalische Lösung), wo nahezu 2% zu wenig gefunden wurde, ist bedeckte Schale angegeben. Soviel ich weiss, habe ich beim Arbeiten über Nacht und bei sämtlichen Versuchen in schwefelsaurer Lösung die Schale bedeckt gehalten. Jedenfalls ist das Bedecken der Schale empfehlenswert.

Es bleibt nun noch die Frage zu beantworten, weshalb die Ergebnisse bei schwefelsaurer Lösung, wo man ja auch mit grösseren Stromstärken arbeitet, quantitativ sind. Ein darüber nachträglich angestellter Versuch ergab, dass sich der schwefelsaure Elektrolyt, entsprechend der geringeren Klemmenspannung, nur auf etwa 30° C. erwärmte, und dass selbst nach mehreren Stunden das Flüssigkeitsniveau nicht merklich gesunken war. Thatsache ist, dass selbst bei langer Dauer die Resultate vollkommen genau bleiben.

Herrn Prof. Dr. Le Blanc möchte ich an dieser Stelle herzlich danken für seine mir erteilten Ratschläge.

(Eingegangen: 13. April.)

ÜBER DIE DEPOLARISATION DER WASSERSTOFF-ELEKTRODE DURCH KÖRPER DER AROMATISCHEN REIHE.

Von *A. Panchaud de Bottens.*

(Mitteilung aus dem Elektrochemischen Laboratorium des eidg. Polytechnikums in Zürich.)

(Fortsetzung und Schluss.)

Prüfung der Abhängigkeit des Reduktionspotentials von der Konzentration des Depolarisators.

Die erste Kolonne der folgenden Tabelle enthält die Bezeichnung der Konzentration der in Anwendung gekommenen alkoholischen Lösung des Depolarisators, der Elektrolyt ist bei allen Versuchen n/1 Schwefelsäure, von der das Depolarisationsgefäss 10 ccm enthält. Von der Lösung erwähnter Konzentration wurde 1 ccm in das Gefäss gegeben; es ist daher zu beachten, dass die Verdünnung eine zehnfache wird.

Die hier aufgefundenen Werte sind, wie alle überhaupt folgenden Mittelwerte, aus zwei bis drei übereinstimmenden Versuchswerten.

Tabelle IX.

1. Nitrosobenzol 107 g pro Liter = n/1.

		E. K.	E. P.	D. W.
1.	n/10000	0	0	0
2.	n/1000	0,391	— 0,225	0,02
3.	n/100	0,335	— 0,281	0,081
4.	n/20	0,079	— 0,537	0,337
5.	n/10	( ) 0,091	— 0,707	0,507
6.	n/1	(—) 0,218	— 0,834	0,634

2. Nitrosophenol 123 g pro Liter = n/1.

		E. K.	E. P.	D. W.
1.	n/10000	0	0	0
2.	n/1000	0,405	— 0,211	0,011
3.	n/100	0,350	— 0,266	0,066
4.	n/20	0,034	— 0,582	0,381
5.	n/10	(—) 0,140	— 0,756	0,557
6.	n/1	(—) 0,171	— 0,786	0,586

3. α-Nitroso-β-Naphtol 173 g pro Liter.

		E. K.	E. P.	D. W.
1.	n/1000	0	0	0
2.	n/100	0,381	0,235	0,035
3.	n/10	(—) 0,117	0,733	0,533
4.	n/2	(—) 0,114	0,730	0,530

4. *p*-Nitrosodiphenylamin 198 g pro Liter = n/1.

		E. K.	E. P.	D. W.
1.	n/1000	0	0	0
2.	n/1000	0,403	— 0,213	0,013
3.	n/100	0,366	— 0,250	0,050
4.	n/20	(—) 0,091	— 0,706	0,507
5.	n/10	(—) 0,125	— 0,541	0,541
6.	n/2	(—) 0,125	— 0,744	0,544
7.	n/1	nicht bestimmbar, da eine normale Lösung bei 35° unmöglich ist.		

5. Methylphenylnitrosamin 137 g pro Liter = n/1.

		E. K.	E. P.	D. W.
1.	n/10000	0	0	0
2.	n/1000	0,401	— 0,216	0,015
3.	n/100	0,352	— 0,263	0,063
4.	n/10	0,259	— 0,356	0,156
5.	n/1	0,258	— 0,358	0,158

7. *o*-Nitrophenol 139 g pro Liter = n/1.

		E. K.	E. P.	D. W.
1.	n/1000	0	0	0
2.	n/100	0,386	— 0,230	0,031
3.	n/20	0,169	— 0,477	0,947
4.	n/10	0,079	— 0,517	0,318
5.	n/1	0,079	— 0,537	0,338

Kurve a. (Abhängigkeit des Potentials von der Konzentration des Depolarisators.)

Fig. 114.

Kurve b. (500fache Vergrösserung des Stückes der Kurve a vom Anfangspunkt des Axensystems bis zum Punkt n/100.)

Fig. 115.

6. Nitrobenzol 113 g pro 1 Liter = n/1.

		E. K.	E. P.	D. W.
1.	n/10000	0	0	0
2.	0/1000	0,401	— 0,200	0,015
3.	n/100	0,339	— 0,277	0,077
4.	n/10	0,125	— 0,481	0,281
5.	n/1	0,119	— 0,497	0,297

8. *m*-Nitranilin 138 g pro Liter = n/1

		E. K.	E. P.	D. W.
1.	n/10000	0	0	0
2.	n/1000	0,399	— 0,217	0,012
3.	n/100	0,361	— 0,255	0,055
4.	n/10	0,152	— 0,464	0,264
5.	n/1	0,130	— 0,486	0,286

9. *p*-Nitranilin 138 g pro Liter = n/1.

		E. K.	E. P.	D. W.
1.	n/1000	0	0	0
2.	n/100	0,383	— 0,233	0,0326
3.	n/10	0,188	— 0,438	0,228
4.	n/1	0,141	— 0,475	0,275

10. *m*-Nitrotoluol 137 g pro Liter = n/1.

		E. K.	E. P.	D. W.
1.	n/1000	0	0	0
2.	n/100	0,376	— 0,240	0,040
3.	n/10	0,176	— 0,440	0,240
4.	n/1	0,186	— 0,423	0,230

11. 1.2.4.-Dinitrophenol 184 g pro Liter = n/1.

		E. K.	E. P.	D. W.
1.	n/10000	0	0	0
2.	n/1000	0,410	— 0,206	0,015
3.	n/100	0,269	— 0,347	0,079
4.	n/10	0,058	— 0,558	0,367
5.	n/1	0,006	— 0,662	0,432

12. Trinitrophenol.

		E. K.	E. P.	D. W.
1.	n/10000	0	0	0
2.	n/1000	0,413	— 0,203	0,003
3.	n/500	0,389	— 0,226	0,026
4.	n/200	0,348	— 0,273	0,073
5.	n/150	0,335	— 0,281	0,098
6.	n/125	0,246	— 0,370	0,169
7.	n/100	0,170	— 0,445	0,245
8.	n/50	0,118	— 0,497	0,298
9.	n/40	0,100	— 0,516	0,316
10.	n/4	(—) 0,0047	— 0,621	0,419
11.	n/2	(—) 0,0188	— 0,634	0,435
12.	n/1	nicht bestimmbar, weil Lösung in dieser Konzentration nicht darstellbar.		

Im folgenden gebe ich die Zusammenstellung der Resultate, wie ich sie für die untersuchten 53 Körper bestimmt habe, indem ich mich darauf beschränke, aus der direkt bestimmten tiefsten elektromotorischen Kraft das durch den Depolarisator erniedrigte Wasserstoff-Einzelpotential und den Depolarisationswert, der sich aus der Differenz der elektromotorischen Kräfte vor und nach Zusatz des Depolarisators resultiert, wiederzugeben.

Ich möchte an dieser Stelle bemerken, dass ich das Azobenzol nur zum Zweck der Orientierung über seinen Depolarisationswert zur Messung herangezogen habe, dass es mir infolge der ganz abnormen Löslichkeitsverhältnisse der Azokörper im allgemeinen unmöglich war, für dieselben Werte zu erhalten, welche einen Schluss auf den annähernden Gruppen-Depolarisationswert gestattet hätten. Die Löslichkeit der Azokörper in n/1 H_2SO_4 ist eine ungeheuer kleine.

Die Konzentration des Elektrolyten ist durch die Bezeichnung n/1 = normal näher bestimmt. Die Konzentration der Lösung des Depolarisators in absolutem Alkohol war eine molekulare. Von dieser wurde 1 ccm zum Elektrolyten gegeben, von dem das Depolarisationsgefäss 10 ccm enthielt.

Man sieht hieraus, dass die Verdünnung hierdurch eine zehnmal grössere wird. Die Zahlen hinter der Bezeichnung des Depolarisators bedeuten das Molekulargewicht. Die Richtung des positiven Stromes im Elemente gebe ich jeweilen nach der Regel von Lorenz (Elektrochemisches Praktikum, Seite 168)[1]), indem derjenige Pol, welcher Anode ist, nach der Formel:

$$E = \pi_A - \pi_K$$

zuerst geschrieben wird. Also:

1. Pt/H_2, Depolarisator: H_2SO_4 n/1 KCl n/10 $HgCl\,Hg$
   $H \longrightarrow Hg$ oder:
2. $Hg/HgCl$ KCl n/10 H_2SO_4 n/1, Depolarisator: $H_2\,Pt$
   $Hg \longrightarrow H$.

1. Salpetersäure 63[2]).

E. K.: sehr schwankend; Versuche: statt n/1 HNO_3, eine molekulare Kaliumnitrat-Lösung in den schwefelsauren Elektrolyten zu geben, um in dieser den Umsatz:

$$KNO_3 + H_2SO_4 = KHSO_4 + HNO_3$$

sich vollziehen zu lassen, führten zu keinem besseren Ende.

$$Hg \longrightarrow H$$

E. K. = (—) 0,04 E. P. = — 0,65 D. W. = 0,40.

2. Nitrobenzol 123.

$$H \longrightarrow Hg$$

Elektrolyt: n/1 H_2SO_4, Molekulargewicht: 127 g pro 1 Liter.

E. K. 0,11 E. P. = — 0,50 D. W. = 0,29.

Elektrolyt: KOH 35⁰. $H \longrightarrow Hg$.

E. K. = 0,70 E. P. = — 0,08 D. W. = 0,40.

1) Im Texte des Praktikums steht an der angegebenen Stelle durch einen Druckfehler $\pi_A + \pi_K$.

2) Die Zahlen hinter den Namen bedeuten Molekulargewichte.

3. *o*-Nitrophenol 139.
n/1 H_2SO_4. 35° C. $H \longrightarrow Hg$.
E.K. = 0,07 E.P. = —0,54 D.W. = 0,34.
n/1 KOH. 35° C. $H \longrightarrow Hg$.
E.K. = 0,77 E.P. = 0,16 D.W. = 0,32.

4. *m*-Nitrophenol.
n/1 H_2SO_4. 35° C. $H \longrightarrow Hg$.
E.K. = 0,06 E.P. = 0,55 D.W. = 0,34.
n/1 KOH. 35° C. $H \longrightarrow Hg$.
E.K. = 0,75 E.P. = 0,13 D.W. = 0,34.

5. *p*-Nitrophenol.
n/1 H_2SO_4. 35° C. $H \longrightarrow Hg$.
E.K. = 0,11 E.P. = —0,50 D.W. = 0,29.
n/1 KOH. 35° C. $H \longrightarrow Hg$.
E.K. = 0,8 E.P. = 0,20 D.W. = 0,29.

6. *o*-Nitranilin 138.
n/1 H_2SO_4. 35° C. $H \longrightarrow Hg$.
E.K. = 0,9 E.P. = — 0,525 D.W. = 0,31.
n/1 KOH. 35° C. $H \longrightarrow Hg$.
E.K. = 0,686 E.P. = 0,07 D.W. = 0,41.

7. *m*-Nitranilin.
n/1 H_2SO_4. 35° C. $H \longrightarrow Hg$.
E.K. = 0,111 E.P. = —0,50 D.W. = 0,29.
n/1 KOH. 35° C. $H \longrightarrow Hg$.
E.K. = 0,70 E.P. = 0,08 D.W. = 0,40.

8. *p*-Nitranilin.
n/1 H_2SO_4. 35° C. $H \longrightarrow Hg$.
E.K. = 0,13 E.P. = — 0,48 D.W. = 0,27.
n/1 H_2SO_4. 0° C.
E.K. = 0,13 E.P. = —0,49 D.W. = 0,27.
n/1 KOH. 35° C. $H \longrightarrow Hg$.
E.K. = 0,72 E.P. = 0,10 D.W. = 0,37.

9. *o*-Nitrotoluol 137.
n/1 H_2SO_4. 35° C. $H \longrightarrow Hg$.
E.K. = 0,08 E.P. = — 0,53 D.W. = 0,32.
n/1 KOH. 35° C. $H \longrightarrow Hg$.
E.K. = 0,75 E.P. = 0,13 D.W. = 0,36.

10. *m*-Nitrotoluol.
n/1 H_2SO_4. 35° C. $H \longrightarrow Hg$.
E.K. = 0,07 E.P. = —0,54 D.W. = 0,23.
n/1 KOH. 35° C. $H \longrightarrow Hg$.
E.K. = 0,74 E.P. = 0,12 D.W. = 0,37.

11. *p*-Nitrotoluol.
n/1 H_2SO_4. $H \longrightarrow Hg$.
E.K. = 0,14 E.P. = —0,47 D.W. = 0,26.
n/1 KOH. 35° C. $H \longrightarrow Hg$.
E.K. = 0,77 E.P. = 0,15 D.W. = 0,336.

12. *o*-Nitranisol 153.
n/1 H_2SO_4. 35° C. $H \longrightarrow Hg$.
E.K. = 0,07 E.P. = —0,54 D.W. = 0,33.

13. *p*-Nitrophenetol 167.
n/1 H_2SO_4. 35° C. $H \longrightarrow Hg$.
E.K. = 0,17 E.P. = —0,45 D.W. = 0,22.

14. *o*-Nitrobenzaldehyd 151.
n/1 H_4SO_4. 35° C. $H \longrightarrow Hg$.
E.K. = 0,07 E.P. = —0,55 D.W. = 0,33.
n/1 KOH. 35° C. $H \longrightarrow Hg$.
E.K. = 0,56 E.P. = 0,05 D.W. = 0,55.

15. *m*-Nitrobenzaldehyd.
n/1 H_2SO_4. 35° C. $H \longrightarrow Hg$.
E.K. = 0,09 E.P. = —0,52 D.W. = 0,31.
n/1 KOH. 35° C. $H \longrightarrow Hg$.
E.K. = 0,59 E.P. = 0,07 D.W. = 0,42.

16. *p*-Nitrobenzaldehyd.
n/1 H_2SO_4. 35° C. $H \longrightarrow Hg$.
E.K. = 0,07 E.P. = —0,54 D.W. = 0,32.
n/1 KOH. 35° C. $H \longrightarrow Hg$.
E.K. = 0,606 E.P. = 0,01 D.W. = 0,50.

17. *o*-Nitrobenzoësäure 167.
n/1 H_2SO_4. 35° C. $H \longrightarrow Hg$.
E.K. = 0,08 E.P. = —0,53 D.W. = 0,30.
n/1 KOH. 35° C. $H \longrightarrow Hg$.
E.K. = 0,72 E.P. = 0,11 D.W. = 0,35.

18. *m*-Nitrobenzoësäure.
n/1 H_2SO_4. 35° C. $H \longrightarrow Hg$.
E.K. = 0,09 E.P. = —0,52 D.W. = 0,31.
n/1 KOH. 35° C. $H \longrightarrow Hg$.
E.K. = 0,75 E.P. = 0,13 D.W. = 0,33.

19. *p*-Nitrobenzoësäure.
n/1 H_2SO_4. 35° C.
E.K. = 0,10 E.P. = — 0,52 D.W. = 0,302.
n/1 KOH. 35° C. $H \longrightarrow Hg$.
E.K. = 0,70 E.P. = 0,09 D.W. = 0,39.

20. *p*-Nitrophenylhydrazin 153.
Wurde dargestellt nach Vorschrift von Hantzsch[1]).
n/1 H_2SO_4. 35° C. $H \longrightarrow Hg$.
E.K. = 0,16 E.P. = —0,45 D.W. = 0,23.

21. 1.2.4.-Dinitrophenol 174.
n/1 H_2SO_4. 35° C. $Hg \longrightarrow H$.
E.K. = 0,02 E.P. = —0,63 D.W. = 0,41.
n/1 KOH. 35° C. $H \longrightarrow Hg$.
E.K. = 0,53 E.P. = 0,08 D.W. = 0,52.

1) Hantzsch und Borschghaus, B. B. **30**, 92.

22. 1.3.-Dinitrobenzol 168.

n/1 H_2SO_4. 35° C. $H \longrightarrow Hg$.
E.K. = 0,01 E.P. = —0,60 D.W. = 0,39.

23. 1.2.4.-Dinitrotoluol 184.

n/1 H_2SO_4, 35° C. $Hg \longrightarrow H$.
E.K. = 0,07 E.P. = — 0,55 D.W. = 0,32.

24. 1.3.5.-Trinitro-4-phenol 229.

n/1 H_2SO_4. 35° C. $Hg \longrightarrow H$.
E.K. = 0,01 E.P. = —0,63 D.W. = 0,42.
n/1 KOH. 35° C. $H \longrightarrow Hg$.
E.K. = 0,69 E.P. = 0,07 D.W. = 0,36.

25. Salpetrige Säure 47.

Zur Darstellung einer molekularen Lösung von $NOOH$ musste ich von einer molekularen Natriumnitrit-Lösung ausgehen, die ich in das Depolarisationsgefäss gab.

n/1 H_2SO_4. 35° C. $Hg \longrightarrow H$.
E.K. = (–)0,49 E.P. = — 1,10 D.W. = 0,89.

26. Nitrosobenzol 107.

n/1 H_2SO_4. 35° C. $Hg \longrightarrow H$.
E.K. = 0,24 E.P. = —0,26 D.W. = 0,64.
n/1 KOH. 35° C. $H \longrightarrow Hg$.
E.K. = 0,66 E.P. = 0,07 D.W = 0,39.

27. p-Nitrosophenol 123

stellte ich dar nach den Angaben von Bridge[1])

n/1 H_2SO_4. 35° C. $Hg \longrightarrow H$.
E.K. = 0,18 E.P. = — 0,79 D.W. = 0,58.
n/1 KOH. 35° C. $H \longrightarrow Hg$.
E.K. = 0,52 E.P. = — 0,09 D.W. = 0,49.

28. Phenylhydroxylamin 109

wurde dargestellt nach den Angaben Bambergers.

n/1 H_2SO_4. 35° C. $Hg \longrightarrow H$.
E.K. = (—)0,15 E.P. = — 0,76 D.W. = 0,55.
n/1 KOH. 35° C. $H \longrightarrow Hg$.
E.K. = 0,68 E.P. = 0,07 D.W. = 0,40

wegen Azoxybenzol-Bildung durch die KOH-Einwirkung Depolarisation unvollständig.

29. p-Nitrosoanilin 122.

Dargestellt nach den Vorschriften von O. Fischer und Ed. Hepp[2]).

n/1 H_2SO_4. $Hg \longrightarrow H$.
E.K. = ( )0,13 E.P. = — 0,75 D.W. = 0,53.
n/1 KOH. $H \longrightarrow Hg$.
E.K. = 0,61 E.P. = 0,005 D.W. = 0,42.

1) Liebig, A. **277**, 85.
2) Fischer und Hepp, B. B. **20**, 2175.

30. p-Nitroso-monomethylanilin 136

stellte ich dar nach den Angaben von O. Fischer und Ed. Hepp[1]).

n/1 H_2SO_4. 35° C. $Hg \longrightarrow H$.
E.K. = (—)0,13 E.P. = —0,74 D.W. = 0,53.

31. p-Nitrosodimethylanilin 150

durch Nitrosieren von Dimethylanilinchlorhydrat. Ausscheiden der freien Base durch $NaOH$ und Ausäthern, Versuche mit der alkoholischen molekularen Lösung der freien Base:

n/1 H_2SO_4. 35° C. $Hg \longrightarrow H$.
E.K. = (—)0,06 E.P. = —0,67 D.W. = 0,46.
n/1 KOH. 35° C. $H \longrightarrow Hg$.
E.K. = 0,60 E.P. = —0,02 D.W. = 0,51.

Versuche mit der wässerigen molekularen Lösung des Chlorhydrates 185:

n/1 H_2SO_4. 35° C. $Hg \longrightarrow H$.
E.K. = (–)0,04 E.P. = —0,57 D.W. = 0,54.

32. p-Nitrosodiäthylanilin 178

nach der gleichen Methode, nach welcher voriges Präparat hergestellt wurde.

n/1 H_2SO_4. 35° C. $Hg \longrightarrow H$.
E.K. = (—)0,11 E.P. = — 0,72 D.W. = 0,50.

33. p-Nitrosodiphenylamin 198

wurde dargestellt aus dem Diphenylnitrosamin nach O. Fischer und Ed. Hepp hergestellten. Umkrystallisiert aus Benzol[2]).

n/1 H_2SO_4. 35° C. $Hg \longrightarrow H$.
E.K. = (—)0,12 E.P. = —0,74 D.W. = 0,52.

34. α-Nitroso-β-Naphtol 173,

dargestellt nach den Angaben von Henriques und Ilinsky[3]). Umkrystallisiert aus Alkohol.

n/1 H_2SO_4. 35° C. $Hg \longrightarrow H$.
E.K. = (—)0,11 E.P. = — 0,73 D.W. = 0,51.
n/1 KOH. 35° C. $H \longrightarrow Hg$.
E.K. = 0,648 E.P. = 0,032 D.W. = 0,456.

35. α-Nitroso-α-Naphtol 173,

dargestellt nach Henriques und Ilinsky[4]).

n/1 H_2SO_4. 35° C. $H \longrightarrow Hg$.
E.K = 0,33 E.P. = 0,28 D.W. = 0,08.

Depolarisation unvollständig, da α-Nitroso-α-Naphtol in n/1 H_2SO_4 unlöslich ist.

1) Fischer und Hepp, B. B. **19**, 2991.
2) A. **190**, 174; B. B. **19**, 2994.
3) B. B. **18**, 705.
4) B. B. **18**, 706.

36. β-Nitroso-α-Naphtol 173.

Darstellung und Trennung des β-Nitroso-α-Naphtols von α-Nitroso-α-Naphtol.

n/1 H_2SO_4. $Hg \longrightarrow H$.
E. K. = 0,01 E. P. = —0,62 D. W. = 0,41.
n/1 KOH. 35° C. $H \longrightarrow Hg$.
E. K. = 0,555 E. P. = —0,06 D. W. = 0,52.

37. *p*-Nitroso-*m*-Oxyphenyl-*p*-Tolylamin 229.

Darstellung nach L. Veillon. Dissertation, Zürich 1901.

n/1 H_2SO_4. 35° C. $Hg \longrightarrow H$.
E. K. = 0,07 E. P. = —0,686 D. W. = 0,47.

38. Azobenzol 182.

n/1 H_2SO_4. 35° C. $H \longrightarrow Hg$.
E. K. = 0,18 E. P. = —0,430 D. W. = 0,21.
n/1 KOH. 35° C. 50% H_2O. 50% C_2H_5OH $H \longrightarrow Hg$.
E. K. = 0,86. E. P. = 0,244 D. W. = 0,26.

39. Diazoamidobenzol.

n/1 H_2SO_4. 35° C. $\longleftrightarrow$
E. K. = 0 E. P. = 0 D. W. = 0.

40. Amidoazobenzol.

n/1 H_2SO_4. 35° C. $H \longrightarrow Hg$.
E. K. = 0,37 E. P. = —0,59 D. W. = 0,02.

41. Oxyazobenzol.

n/1 H_2SO_4. 35° C. $H \longrightarrow Hg$.
E. K. = 0,11 E. P. = 0,50 D. W. 0,28.

42. *p*-Azotoluol.

n/1 H_2SO_4. 35° C. $H \longrightarrow Hg$.
E. K. = 0,38 E. P. = —0,60 D. W. = 0,01.

43. Amidoazotoluol.

n/1 H_2SO_4. 35° C. $H \longrightarrow Hg$.
E. K. = 0,35 E. P. = 0,20 D. W. = 0,05.

44. Azoxybenzol.

n/1 H_2SO_4. 35° C. $H \longrightarrow Hg$.
E. K. = 0,28 E. P. = —0,33 D. W. = 0,12.

45. Methylphenylnitrosamin 135[1]).

n/1 H_2SO_4. 35° C. $H \longrightarrow Hg$.
E. K. = 0,25 E. P. = —0,36 D. W. = 0,16.
n/1 KOH. 35° C. $H \longrightarrow Hg$.
E. K. = 0,92 E. P. = 0,30 D. W. = 0,17.

1) B. B. **19**, 2991.

46. *p*-Nitromethylphenylnitrosamin 180.

n/1 H_2SO_4. 35° C. $H \longrightarrow Hg$.
E. K. = 0,159 E. P. = —0,46 D. W. = 0,24
n/1 KOH. 35° C. $H \longrightarrow Hg$.
E. K. = 0,90 E. P. = 0,28 D. W. = 0,20.
steigt allmählich auf:
E. K. = 0,84 E. P. = 0,22 D. W. = 0,26.

47. Aethylphenylnitrosamin 150[1]).

n/1 H_2SO_4. 35° C. $H \longrightarrow Hg$.
E. K. = 0,32 E. P. = —0,29 D. W. = 0,08.
n/1 KOH. 35° C. $H \longrightarrow Hg$.
E. K. = 0,95 E. P. = 0,33 D. W. = 0,08.

48. Diphenylnitrosamin 198[1]).

Der geringe Depolarisationswert ist auf die grosse Schwerlöslichkeit des Diphenylnitrosamins zurückzuführen.

n/1 H_2SO_4. 35° C. $H \longrightarrow Hg$.
E. K. = 0,35 E. P. = —0,26 D. W. = 0,05.
n/1 KOH. 35° C. $H \longrightarrow Hg$.
E. K. = 1,05 E. P. = 0,43 D. W. = 0,02.

Ich musste es mir leider versagen, ein grösseres Material, namentlich an Nitrokörpern, zu untersuchen, da sich beim Manipulieren, selbst mit der Lösung von Nitrokörpern — ich nenne besonders das *o*- und *m*-Nitrotoluol — heftige Vergiftungserscheinungen einstellten. So unterliess ich es u. a. auch Dinitrotoluol, Dinitrobenzol in alkalischer Lösung zu untersuchen.

Ich stelle nun nochmals die Werte nach den gefundenen Depolarisationen zusammen.

Mono-Nitrokörper:

	n/1 H_2SO_4	n/1 KOH	bei 35° C. gemessen
1. Salpetersäure .	0,40	--	
2. Nitrobenzol . .	0,29	0,40	
3. *o*-Nitrophenol .	0,34	0,32	
4. *m*-Nitrophenol .	0,335	0,34	
5. *p*-Nitrophenol .	0,29	0,29	
6. *o*-Nitranilin . .	0,31	0,41	
7. *m*-Nitranilin . .	0,29	0,397	
8. *p*-Nitranilin . .	0,27	0,37	
9. *o*-Nitrotoluol . .	0,32	0,36	
10. *m*-Nitrotoluol . .	0,23	0,37	
11. *p*-Nitrotoluol . .	0,26	0,336	
12. *o*-Nitranisol . .	0,33	—	
13. *p*-Nitrophenetol .	0,22	—	
14. *o*-Nitrobenzaldehyd . . .	0,33	0,55	

1) Ann. **190**, 174.

	n/1 H_2SO_4	n/1 KOH	bei 35° C. gemessen
15. *m*-Nitrobenzaldehyd . . .	0,31	0,42	
16. *p*-Nitrobenzaldehyd . . .	0,32	0,50	
17. *o*-Nitrobenzoësäure . . .	0,30	0,35	
18. *m*-Nitrobenzoësäure . . .	0,31	0,33	
19. *p*-Nitrobenzoësäure . . .	0,30	0,39	
20. *p*-Nitrophenylhydrazin . .	0,23	—	
Di- und Trinitrokörper:			
21. 1.2.4. Dinitrophenol . . .	0,41	0,52	
22. 1.3. Dinitrobenzol	0,39	—	
23. 1.2.4. Dinitrotoluol	0,32	—	
24. 1.3.5. Trinitro-4-phenol . . .	0,42	0,36	
Nitrosokörper:			
25. Salpetrige Säure	0,89	—	
26. Nitrosobenzol .	0,64	0,39	
27. *p*-Nitrosophenol .	0,58	0,49	
[28. Phenylhydroxylamin . . .	0,55	0,40]	
29. *p*-Nitrosoanilin .	0,53	0,42	
30. *p*-Nitrosomonomethylanilin .	0,53	—	
31. *p*-Nitrosodimethylanilin (freie Base) . . .	0,46	0,51	
32. *p*-Nitrosochlorhydrat . . .	0,54	—	
33. *p*-Nitrosodiäthylanilin .	0,50	—	
34. *p*-Nitrosodiphenylamin	0,52	—	
35. α-Nitroso-β-Naphtol . .	0,51	0,456	
36. α-Nitroso-α-Naphtol . .	0,08 (?)	—	
37. β-Nitroso-α-Naphtol . .	0,41	0,52	
38. *p*-Nitroso-*m*-oxyphenyl-*p*-Tolylamin . .	0,47	—	
Azokörper:			
39. Azobenzol . . .	0,21	0,26	
[40. Diazoamidobenzol	—	—]	?
41. Amidoazobenzol .	0,02	—	?
42. Oxyazobenzol .	0,18	—	?
43. *p*-Azotoluol . .	0,01	—	?
44. Amidoazotoluol .	0,05	—	?
45. Azoxybenzol . .	0,12	—	?
Nitrosamine:			
46. Methylphenylnitrosamin .	0,16	0,17	0,09 bei 0° gemessen
47. *p*-Nitromethylphenylnitrosamin . . .	0,24	0,26	
48. Aethylphenylnitrosamin .	0,08	0,13	
49. Diphenylnitrosamin . .	0,05 (?)	0,02 (?)	

Diskussion der Resultate.

Werfen wir einen Blick auf die Reihe von Depolarisationswerten, wie wir sie für die einzelnen Gruppen von chemischen Individuen bestimmt haben, so fällt uns, wenn wir zunächst die Untersuchungen in saurer Lösung berücksichtigen, auf, dass die vorhandenen Stoffe in Gruppen ähnlicher Depolarisationswerte zerfallen, welche mit den chemischen Gruppen, denen sie angehören, übereinstimmen. Die verschiedenen Depolarisationswerte bewegen sich in folgenden Intervallen:

Nitrosogruppe	0,64 bis	0,41,
Nitrogruppe .	0,33 „	0,22,
Nitrosamine .	0,16 „	0,05.

Gleichzeitig ergiebt aber auch diese Zusammenstellung, dass diejenigen Gruppen, die genetisch in nahen Beziehungen zu einander stehen, Depolarisationswerte aufweisen, die in ihren absoluten Werten voneinander weit entfernt abliegen, z. B. Nitro- und Nitrosokörper.

Weiter müssen dagegen die Grenzen gezogen werden, welche die Depolarisationswerte von Nitro- und Nitrosokörpern umfassen sollen, welche in alkalischer Lösung untersucht wurden.

In dieser zeigen Nitrokörper Werte, die innerhalb 0,29 und 0,55 liegen. Stellen wir nun diesen in alkalischer Lösung gefundenen diejenigen in saurer Lösung bestimmten einzeln gegenüber, so sehen wir, dass die ersteren

durchweg höhere Werte aufweisen, als die letzteren.

Nitrosokörper zeigen Werte, die sich innerhalb 0,39 und 0,52 Volt bewegen. Man ersieht hieraus, dass die tiefsten Reduktionspotentiale der Nitrosokörper sich längst innerhalb des Grenzgebietes bewegen, in welchem die höchsten Reduktionspotentiale der Nitrokörper liegen. Diese Thatsache giebt Veranlassung zu der Annahme, dass die Depolarisation der Nitrosokörper in alkalischer Lösung unter Umständen eine unvollständige sein könne, dass eine Ursache vorhanden sein müsse, die diese Körper während der Messung chemisch verändere, bevor sich das Potential zwischen Depolarisator und Wasserstoffelektrode ausbilden konnte. Und es erscheint diese Annahme um so richtiger, als die grosse Reaktionsfähigkeit von Nitrosokörpern in Alkalilauge — namentlich alkoholhaltiger — hinlänglich bekannt ist. (Reduktion von *p*-Nitrosodimethylanilin zu Tetramethyldiparadiamidoazoxybenzol mittels alkoholischer Kalilauge: Reduktion des Nitrosokörpers zum Hydroxylaminderivat und Kondensation beider zum Azoxyprodukt.) Man beobachtet denn auch sofort nach Zugabe des Depolarisators in den alkalischen Elektrolyten eine allmähliche Verfärbung, einen Uebergang der rein grünen Farbe in die rein rote der Azo- und Azoxykörper. Dass das Platinmohr beschleunigend auf diese Reaktion einwirkt, erscheint ausser jedem Zweifel. Alle in alkalischer Lösung untersuchten Nitrosokörper wie auch das Phenylhydroxylamin zeigen Depolarisationswerte, die sämtlich niedriger sind, als die in saurer Lösung bestimmten. Besonders in die Augen fallend ist der relativ sehr kleine Depolarisationswert für das Nitrosobenzol, der um zwei Decivolt geringer ist. Aus diesem Grunde habe ich darauf verzichtet, noch andere Nitrosokörper auf ihre Depolarisationsenergie in alkalischer Lösung zu untersuchen. Es soll daher im folgenden die Diskussion, sofern sie sich auf Nitrosokörper erstreckt, nur die Werte berühren, welche in saurer Lösung gefunden wurden.

Betrachten wir nun die Depolarisationswerte, indem wir die chemische Natur des Körpers ins Auge fassen, so lassen sich meine Erfahrungen folgendermaassen zusammenfassen.

Bei Nitrokörpern: Nitrobenzol als einfach nitrierter Kohlenwasserstoff besitzt gegenüber derart substituierten Nitrokörpern, deren Substituent auf die *H*-Elektrode keinen depolarisierenden Einfluss hat (NH_2, $N(CH_3)_2$, OH, OCH_3, OC_2H_5), keinen ausgezeichneten Depolarisationswert.

Enthält Benzol oder Phenol zwei oder drei Nitrogruppen, so erhöhen diese den Depolarisationswert um einen bestimmten Betrag (0,2 bis 0,1 Volt).

Nitrosokörper: In diesen macht sich eine starke Beeinflussung des Depolarisationswertes durch eingeführte Substituenten geltend.

Nitrosobenzol besitzt einen die übrigen Nitrosokörper um ein Bedeutendes übertreffenden Depolarisationswert (0,64 Volt).

Ihm folgen *p*-Nitrosophenol und *p*-Nitrosoanilin[1]). In dritter Linie die in der Seitenkette alkylierten Derivate des Nitrosoanilins.

Werfen wir nun einen Blick auf die Isomeren in der Nitrogruppe, so sehen wir, dass bei den Bisubstitutionsprodukten des Benzols — Nitrophenole, Nitraniline, Nitrotoluole, Nitroaldehyde — in saurer Lösung die Orthoverbindungen den höchsten Depolarisationswert besitzen. Die Nitrobenzoësäuren zeigen in ihren Werten beinahe Uebereinstimmung.

In alkalischer Lösung dagegen macht sich im allgemeinen eine Bevorzugung eines Isomeren für einen hohen Depolarisationswert nicht geltend.

p-Nitrobenzoësäure hat die höchsten, *m*-Verbindung die tiefsten.

o-Nitrobenzaldehyd hat die höchsten, *m*-Verbindung die tiefsten.

o-Nitranilin hat die höchsten, *p*-Verbindung die tiefsten.

m-Nitrophenol hat die höchsten, *p*-Verbindung die tiefsten.

---

1) Wenngleich gewisse chemische Eigenschaften des Nitrosophenols und des Nitrosoanilins auch für eine andere chemische Konstitution und somit für eine tautomere Formel sprechen, für ersteres

$N-OH$ (=) Ring (=) O , für letzteres NH (=) Ring (=) $N-OH$

so ist auf Grund der erhaltenen Depolarisationswerte (Nitroso-Depolarisationen) wohl kaum eine andere als die hier getroffene Annahme angänglich.

m-Nitrotoluol hat die höchsten, *p*-Verbindung die tiefsten.

Man sieht, dass hier die Paraverbindung die geringste Depolarisationsenergie der *H*-Elektrode gegenüber aufweist.

Der Grund, warum ich meine Aufmerksamkeit diesen Nitrokörpern schenkte, war, dass ich nachzuweisen suchte, ob schon in ihrem Depolarisationspotential die Eigentümlichkeit begründet sei, dass Ortho- und Paraisomere bei ihrer elektrolytischen Reduktion Diamine liefern, während die Reduktion der Metaverbindungen hauptsächlich Azoxyprodukte liefert.

Elbs, welcher zuerst auf diese Verhältnisse hingewiesen hat[1]), ist es auch gelungen, die chemische Ursache dieses Verhaltens dieser Isomeren anzugeben. Seine Erklärung gründet sich auf die Thatsache, dass Ortho- und Paranitroaniline und -Nitrophenole bei ihrer Reduktion als Zwischenprodukt Chinonimid-Derivate zu bilden im stande sind, während den Metaverbindungen diese Eigenschaften abgehen. Indem diese Chinonimide entstehen können, ist für Elbs die Möglichkeit ihrer sofortigen Reduktion zu den entsprechenden Aminen gegeben. Während die Metaderivate, da sie diese Stufe nicht zu durchlaufen vermögen, einer andern Reaktion unterworfen sind.

Nach Bamberger ist die erste Reduktionsstufe eines Nitrokörpers das Nitroso- und Phenylhydroxylaminderivat.

Die weiteren möglichen Umwandlungen sind nun folgende:

1. Es kondensiert sich ein Molekül Nitrosoverbindung mit einem Molekül Hydroxylaminverbindung zum Azoxyderivat.
2. Das Hydroxylaminderivat wird sofort zur Amidogruppe reduziert, indem die Zwischenstufe der Chinonimidverbindung durchlaufen wird.
3. Das Hydroxylaminprodukt — es ist dies eine Reaktion in ganz untergeordnetem Grade -- kondensiert sich unter dem Einfluss von Alkalilauge zum Azoderivat.

Für uns kommen nur die Reaktionen 1 und 2 in Betracht; welche von den beiden wirklich stattfindet, hängt lediglich von der Geschwindigkeit ab, mit welcher die eine oder die andere Reaktion verläuft.

a) Ueberwiegt die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydroxylaminstufe die Kondensationsgeschwindigkeit des Nitrosoproduktes mit dem Hydroxylaminprodukte, so ist das Endprodukt vornehmlich Amidoprodukt.

b) Kondensieren sich Nitroso- und Hydroxylaminprodukt rascher als die Reduktion dieser Körper zu den Amidoverbindungen vor sich geht, so ist das Hauptprodukt Azoxyverbindung.

Da *o*- und *p*-Nitroanilin und *o*- und *p*-Nitrophenol bei ihrer elektrolytischen Reduktion hauptsächlich Amidoprodukt liefern, so folgt daraus, dass Reaktion a die bevorzugte ist.

Da Metaderivate bei ihrer Reduktion Azoxyprodukte liefern, so folgt daraus, dass die Reaktion nach b verläuft.

Dass es nicht nötig ist, die Bildung der Azoxykörper aus Metaderivaten nur dadurch zu erklären, dass Amine sich nicht bilden können, wegen der Unmöglichkeit, Chinonimid-Zwischenprodukt zu liefern, folgt aus dem Umstande, dass in kleiner Menge stets Amine vorgefunden werden, wie Elbs selbst angiebt. Es können also ebenfalls Amine entstehen, ohne dass die Chinonimidstufe berührt wird So ist es denn auch erklärlich, warum das Reduktionspotential der Metanitrobisubstitutionsprodukte durch einen besonders hohen oder tiefen Depolarisationswert nicht ausgezeichnet ist, da der Energie-Inhalt nicht der Nitrogruppe, sondern der der Nitroso- und der Hydroxylamingruppe den Verlauf weiterer Umwandlungen beherrscht. Es kann also die Potentialmessung der Nitrokörper die Frage nicht lösen, wie der Reduktionsverlauf sich vollzieht, vielmehr kann es nur die der entsprechenden Nitroso- und Hydroxylaminstufe.

Unterziehen wir nun die Depolarisationswerte von Isomeren aus verschiedenen Gruppen einem Vergleiche.

Solche Isomere sind die Nitrosamine des Anilins und ihre Umlagerungsprodukte, die Paranitrosobasen.

Einige der chemischen Unterschiede sind in Kürze folgende:

Paranitrosobasen sind gemäss der Stellung der Nitrosogruppe im Kern sehr reaktionsfähig; Nitrosamine verhalten sich sehr inert, gemäss

1) Zeitschr. f. Elektrochemie 7, 133; cf. auch 7, 328.

der Stellung der Nitrosogruppe in der Seitenkette.

Starke Reduktionsmittel vermögen keine Reduktion hervorzubringen, sondern spalten die labil gebundene Nitrosogruppe ab.

Analog dem chemischen Verhalten ist auch das elektrochemische; während der mittlere Depolarisationswert für Paranitrosokörper in saurer Lösung 0,55 Volt beträgt, vermögen die Nitrosamine die Wasserstoffelektrode um höchstens 0,16 Volt zu depolarisieren.

Die untersuchten Körper dieser Klasse waren sämtlich alkylierte oder phenylierte Nitrosamine. Dass acylierte Derivate ein abweichendes Verhalten von dem der alkylierten Nitrosamine gegenüber der Wasserstoffelektrode zeigen würden, war um so wahrscheinlicher, als erstere auch chemisch von Grund aus anders charakterisiert sind, als die alkylierten. Als acyliertes Nitrosamin wählte ich das Nitrosoacetanilid, und es gelang mir in der That, wie schon jetzt bemerkt sein soll, Reduktionspotentiale an der H-Elektrode (0,46 Volt) zu erhalten, die für die Zugehörigkeit zu einer Gruppe sprechen, in die es schon aus rein chemischen Gründen verwiesen wurde.

Es mag daran erinnert werden, dass Bamberger die Beziehungen des Nitrosoacetanilids zu den normalen Diazotaten und zu den Isodiazotaten klarlegte, indem er nachwies, dass kalte verdünnte Kalilauge das Nitrosoderivat zu normalem Diazotat verseift, während konzentrierte heisse Alkalilauge Isodiacetatbildung bewirkt[1]); ferner, dass Natrium-Methylat mit Nitrosoacetanilid sich zu Diazobenzolmethylester[2]) umsetzt; dass dem Nitrosoacetanilid Umsatzreaktionen mit Kohlenwasserstoffen (Benzol, Toluol, Thiophen) zukommen, die es zu einem Diazoniumkörper stempeln[3]). Die dem tautomeren Nitrosoacetanilid zukommenden Formeln sind also:

$$C_6H_5 - \underset{\underset{N}{\|}}{N} - OCOCH_3 \qquad C_6H_5\underset{\underset{(CH_3CO)}{|}}{N} - NO$$

Nitrosoacetanilid verhält sich in saurer Lösung (n/1 H_2SO_4 und 4n CH_3COOH) der H-Elektrode gegenüber als Diazoniumkörper, in alkalischer als Nitrosamin.

Um nun diese Verhältnisse klarzulegen, bedurfte es einer eingehenden Untersuchung einiger Diazoniumkörper, um für diese den Gruppendepolarisationswert zu bestimmen. Zu diesem Zwecke bestimmte ich die Depolarisationsenergie des Diazobenzolsulfats und des Paranitrodiazobenzolsulfats. Bei der Berücksichtigung ihrer grossen Zersetzlichkeit war die gewöhnliche Methode zu modifizieren. Unter den die Zersetzung bedingenden Faktoren ist vor allen Dingen die Temperatur zu berücksichtigen. Ich arbeitete demnach auch bei 0° C. Wie aber Votozek und Zenisek[1]) nachgewiesen haben, besteht noch eine andere Ursache zur Zersetzung, wenn nämlich die Diazosalze in Berührung mit platiniertem Platin kommen. Elektrolysiert man kathodisch Diazosalze, so geht eine der Sandmeyerschen analoge Reaktion vor sich.

Diese Erscheinung liess mich nun eine Methode für den Fall finden, falls auch bei meinen Untersuchungen solche Störungen sich bemerkbar machen sollten, um trotzdem meinem Ziele näher zu kommen. Ich hoffte dadurch, dass ich die Diazoniumverbindungen in statu nascendi auf die H-Elektrode wirken liess, einen Depolarisationswert zu erhalten, der der unzersetzten Verbindung entspräche. Hierzu benutzte ich die Eigenschaft gewisser Isodiazosalze, sich in mineralsaurer Lösung zu den Diazoniumsalzen zu isomerisieren. So geht Isodiazobenzolkalium in schwefelsaurer Lösung augenblicklich selbst bei 0° C. in Diazobenzolsulfat über. p-Nitroisodiazobenzolnatrium geht bei höherer Temperatur rasch mit H_2SO_4 ebenfalls in p-Nitrodiazobenzolsulfat über. Ausser diesem auf indirekten Wege dargestellten Diazosulfat bereitete ich mir nach der Vorschrift von Knövenagel[2]) trockenes Diazosulfat aus Anilinsulfat, Isoamylnitrit und Alkohol. Das ausgeschiedene Salz wurde durch Waschen mit Alkohol und Aether vom Amylitrit befreit und auf Thontellern getrocknet. Für die Versuche wurde stets eine gekühlte Pipette verwendet, um Zersetzung der Diazoverbindungen vor dem Eintritt in das Gefäss vorzubeugen. Diazo-

1) B. B. **27**, 917.
2) B. B. **30**, 366.
3) B. B. **30**, 366.

1) Zeitschr. f. Elektrochemie **5**, 485.
2) B. B. **23**, 2995; **28**, 2049.

benzolacetat stellte ich mir im Depolarisationsgefäss selbst in der Weise dar, dass ich 1 ccm einer molekularen Diazobenzolsulfat-Lösung in auf 0^0 C. abgekühlte vierfach normale Natriumacetat-Lösung einfliessen liess und die Depolarisation bestimmte; vorher wurde jeweilen natürlich das reine Wasserstoffpotential in dieser Lösung bestimmt.

49. Nitrosoacetanilid 168

wurde dargestellt nach der Vorschrift von O. Fischer[1]). Schmelzpunkt nicht 40^0 C., sondern $50,5^0$ C.[2]).

a) Elektrolyt n/1 H_2SO_4. 0^0 C. $H \longrightarrow Hg$.
E.K. = 0,10 E.P. = — 0,51 D.W. = 0,30.

b) Elektrolyt n/1 H_2SO_4. 35^0 C. $Hg \longrightarrow H$.
E.K. = — E.P. = — D.W. = 0,46.

c) Elektrolyt n/1 H_2SO_4. 35^0 C. Statt der alkoholischen Lösung dieses Depolarisators wurde für diesen Versuch 1 ccm einer molekularen Nitrosoacetanilid-Eisessiglösung verwendet.

$Hg \longrightarrow H$.

E.K. = (—)0,44 E.P. = — 1,06 D.W. = 0,855.

d) Elektrolyt 4 n CH_3COOH. 35^0 C. $H \longrightarrow Hg$.
E.K. = 0,038 E.P. = — 0,58 D.W. = 0,41.

e) Elektrolyt n/1 KOH. 0^0 C. $H \longrightarrow Hg$.
E.K. = 0,92 E.P. = 0,30 D.W. = 0,17.

f) Elektrolyt n/1 KOH. 35^0 C. $H \longrightarrow Hg$.
E.K. = 0,93 E.P. = 0,31 D.W. = 0,19.

Diazoniumsalze.

50. Diazobenzolsulfat.

Elektrolyt n/1 H_2SO_4. 0^0 C.

Diazobenzolsulfat dargestellt nach Knövenagel[3]). Zur Verwendung kommt die wässerige molekulare Lösung fertig gebildeten trockenen Salzes.

$H \longrightarrow Hg$.

E.K. = 0,12 E.P. = — 0,49 D.W. = 0,27.

Elektrolyt H_2SO_4. 35^0 C. $H \longrightarrow Hg$.
E.K. = 0,12 E.P. = — 0,49 D.W. = 0,24.

Diazobenzolsulfat dargestellt durch Umlagerung von Isodiazobenzolkalium mittels Schwefelsäure im Depolarisationsgefäss mit 10 ccm n/1 H_2SO_4 bei 0^0 C.

$Hg \longrightarrow H$.

E.K. = 0,02 E.P. = — 0,64 **D.W.** = 0,42.

1) B. B. **9**, 464.
2) cf. auch B. B. **27**, 915, Bamberger.
3) B. B. **23**, 2995; **28**, 2049.

n/1 H_2SO_4. 35^0 C. $H \longrightarrow Hg$.
E.K. = 0,05 E.P. = 0,56 D.W. = 0,35.

51. Diazobenzolacetat,

dargestellt durch Umsetzen von Diazobenzolsulfat (1 ccm molekularer wässeriger Sulfatlösung) mit 10 ccm einer 4 n Natriumacetat-Lösung im Depolarisationsgefäss.

Elektrolyt 4 n CH_3COOH. 0^0 C. $Hg \longrightarrow H$.
E.K. = 0,40 E.P. = — 1,02 D.W. = 0,47.

52. *p*-Nitrodiazobenzolsulfat

wurde dargestellt durch Umlagerung aus *p*-Nitroisodiazobenzolnatrium[1]) mit Schwefelsäure bei 35^0 C. im Depolarisationsgefäss selbst.

Elektrolyt n/1 H_2SO_4. 35^0 C. $H \longrightarrow Hg$.
E.K. = 0,03 E.P. = — 0,585 D.W. = 0,37.

Vergleichen wir die Depolarisationswerte des Diazobenzolsulfates des in statu nascendi erzeugten mit demjenigen des als solches in das Depolarisationsgefäss eingeführten, so fällt der grosse Unterschied beider Werte auf. Es scheint, dass, obwohl peinliche Sorgfalt darauf verwendet wurde, die Lösung des Diazobenzolsulfats nicht über 0^0 sich erwärmen zu lassen, trotzdem bei Berührung mit der Wasserstoffelektrode eine Zersetzung sich geltend macht, wie sie von Votozek und Zenisek schon beobachtet worden ist. Die wiederholt ausgeführten Versuche gaben übereinstimmend für Diazolsulfat, dessen Lösung ich in den Depolarisationsapparat gab, einen Wert von nur 0,27, während in statu nascendi erzeugtes stets einen sehr hohen von 0,42 hervorbringt. Beim *p*-Nitrodiazobenzolsulfat scheint die Depolarisation eine der aufgewendeten Menge des Depolarisators nicht entsprechende zu sein, da der Augenschein zeigt, dass die Lösung nicht vollständig umgelagert ist, indem sie stets noch *p*-Nitrophenylnitrosamin enthält (gelbe, schwer lösliche Flocken, Depolarisationspotential 0,37). Vergleicht man nun den Depolarisationswert des Diazobenzosacetats mit demjenigen des Nitrosoacetanilids in 4 n CH_3COOH und in n/1 H_2SO_4, so fällt eine merkwürdige Analogie in der Grössenordnung der Werte auf und es bestätigt diese Thatsache die von Bamberger ausgesprochene und durch das Experiment belegte Ansicht, dass letzterem, als tau-

1) B. B. **27**, 514.

tomerer Verbindung, auch die Formel des Diazoniumacetats zukommen könne.

Ich möchte an dieser Stelle darauf hinweisen, dass die Depolarisationsmessungen des Nitrosoacetanilids in saurer Lösung ausserordentlichen Schwankungen unterworfen sind. Hieran ist vor allem seine ungeheure Zersetzlichkeit in Lösung schuld. Bei dieser wird vorerst salpetrige Säure abgespalten (mit Jodkaliumstärke nachzuweisen), die an sich eine sehr starke Depolarisation hervorbringt. Man kann die Zersetzlichkeit des Nitrosoacetanilids auf diesem Wege sogar quantitativ verfolgen. Es kommt stets darauf an, in welchem Zeitpunkte man, nachdem die Lösung hergestellt wurde, die Messung vorgenommen hat. Aus Versuch c der Versuchsserie 49 am Nitrosoacetanilid, zu welchem ich eine molekulare Eisessiglösung verwendete, ersieht man, dass die Depolarisation des Nitrosamins fast so stark ist wie die reiner salpetriger Säure! (0,855 gegenüber 0,89.) Es hat es also Eisessig in kürzester Frist fast total in Acetanilid und salpetrige Säure zu spalten vermocht. Noch will ich bemerken, dass für die Messung sub b die alkoholische Lösung in demselben Augenblicke verwendet wurde, als die letzte Spur festen Körpers sich aufgelöst hatte. Die Lösung stellte ich bei Zimmertemperatur her. Die Untersuchung des Nitrosoacetanilids in alkalischer Lösung ergiebt Werte, die dasselbe als Nitrosamin erkennen lassen. Die Verseifung dieses Nitrosamins zum normalen Diazotat[1]) durch Alkalien ist kein so glatter Prozess, dass sich diese Umwandlung am Galvanometer scharf beobachten liesse. Die Gegenwart von Nitrit — durch Zersetzung des Nitrosokörpers durch *KOH* entstanden —, welches die stärkere Depolarisation zur Folge hat, als das normale Diazotat (siehe weiter unten) verdeckt völlig die andern im Elektrolyten vor sich gehenden Reaktionen.

Untersuchung des Diazobenzolsulfats in alkalischer Lösung.

Diese führte ich in der Weise aus, dass ich 1 ccm einer molekularen wässerigen Diazobenzolsulfatlösung in den Elektrolyten gab, der aus 10 ccm n/1 Kalilauge bestand. Die Depolarisationsmessung ergab folgenden Wert:

$$H \longrightarrow Hg.$$

E. K. = 1,07 E. P. = 0,45 D. W. = 0,02

Man sieht, dass dieselbe sehr gering ist und es drängt sich, wenn man sich der grossen Depolarisationswerte von Diazokörpern in saurer Lösung (0,46 Volt) erinnert, die Frage nach der Ursache dieser abnormen Abweichung in alkalischer Lösung auf. Zur Erklärung müssen wir einen Blick auf die Konstitutionsverhältnisse werfen, wie sie sich aus den chemischen Erscheinungen konstruieren lassen.

Es hat sich gezeigt, dass die Diazoniumsalze mit den Ammoniumsalzen in vielen Punkten verglichen werden können, ja, dass erstere vielfach die Analoga der letzteren sind. Aus folgenden Gründen:

Diazoniumsalze sind ebenso stark elektrolytisch dissociiert wie die entsprechenden Ammoniumsalze, beide sind hydrolytisch nicht gespalten.

Diazoniumsalze geben Doppelsalze von gleichem Typus und denselben Eigenschaften wie Ammoniumsalze[1]) (*Pt Hg*). Auch bezüglich des physikochemischen Verhaltens zeigt sich eine auffallende Analogie, indem die Wanderungsgeschwindigkeit des Diazoniumkations fast ebenso gross ist, wie die des quaternären Ammonium-Ions. Diese Analogie zwischen den beiden Körperklassen ruft nach einem Ausdruck in der Konstitutionsformel. Es muss wie in den Ammoniumsalzen, ein *N*-Atom der Diazoniumsalze als fünfwertig angenommen werden; daraus ergiebt sich, dass drei Wasserstoffatome der Ammonverbindung in den Diazosalzen durch ein dreifach gebundenes Stickstoffatom ersetzt sind.

$$N \begin{cases} /H \\ -H \\ -H \\ -H \\ \backslash Cl \end{cases} \qquad N \begin{cases} /C_6H_5 \\ \equiv N \\ \backslash Cl \end{cases}$$

Gleich wie aber in den Ammoniumverbindungen die Fünfwertigkeit des *N*-Atoms nur so lange sich beständig zeigt, als das Anion stark negativen Charakter hat, jedoch Tendenz zeigt, in den dreiwertigen Zustand überzugehen, wenn das stark negative Ion, z. B. *Cl*, durch das weniger saure Hydroxyl ersetzt wird, so zeigen auch Diazoniumverbindungen in Berührung mit Alkalien eine analoge Tendenz, intramolekulare

1) B. B. **27**, 1179, Bamberger.

1) B. B. **31**, 1612; cf. auch B. B. **28**, 2754.

Atomverschiebungen vor sich gehen zu lassen, die durch einen Uebergang der Pentavalenz des einen N-Atoms zur Trivalenz bedingt sind[1]).

Die Leitfähigkeit der Ammoniakflüssigkeit zeigt, dass nur der geringste Teil der Molekeln in die Ionen $\overset{+}{NH_4}$ und $\overset{-}{OH}$ gespalten ist, während der grösste Teil einem intermolekularen Verfall in NH_3 und H_2O anheim fällt.

$$\left[\overset{V}{N}H_4OH\right] \longrightarrow \overset{III}{N}H_3 + H_2O.$$

Beim Diazoniumhydrat macht sich folgende Isomerisation geltend:

$$\underset{\text{Diazoniumhydrat}}{C_6H_5\overset{V}{N}(\vdots N)-OH} \longrightarrow \underset{\text{normales Diazohydrat.}}{C_6H_5\overset{III}{N}=N-OH} \quad ^{2)}$$

Die Unbeständigkeit des Diazoniumhydrates in alkalischem Medium konnten Davidson und Hantzsch[3]) damit begründen, indem sie auf das analoge Verhalten von substituierten Ammoniumhydraten hinwiesen, in denen zwei Alkylgruppen durch ein doppelt gebundenes Kohlenstoffatom oder einen mehrwertigen Kohlenstoffring ersetzt werden.

$$\underset{\text{Pyridinmethyliumhydrat}}{C_5H_5N(CH_3)OH} \xrightarrow[\text{bei Gegenwart von Alkali}]{+H_2O} + HOH \quad C_5H_5(CH)(H)(OH)\,N(CH_3OH)(H) \xrightarrow{-H_2O} CH\!\!<\!\!\begin{smallmatrix}CH=CH\\CH=CH\end{smallmatrix}\!\!>\!\!C\!<\!\begin{smallmatrix}H\\OH\end{smallmatrix}\ (N-CH_3)$$

Wie sich Pyridinmethyliumhydrat, das eine Base ist, in Berührung mit Alkali zu einem nicht mehr basischen, einem sekundären Alkohol isomerisiert, so verwandelt sich das Diazoniumhydrat, das zwischen N und N eine dreifache Bindung enthält, in alkalischer Lösung in einen ebenfalls nicht mehr basischen Körper um. Die Isomerisation kann folgendermaassen geschehen (Intermediäre H_2O-Anlagerung und H_2O-Abspaltung):

$$C_6H_5\underset{\underset{N}{|}}{N}-OH \xrightarrow{+H_2O} C_6H_5\underset{\underset{OH-N-H}{|}}{N}-OH \xrightarrow{-H_2O} C_6H_5-\underset{\underset{OH-N.}{\|}}{N}$$

Hantzschsches Syndiazotat.

Durch Kalilauge wird aus Diazosäuresalz, z. B. dem Sulfat, zunächst Diazoniumhydrat gebildet; dieses ist eine starke Base, ist elektrolytisch in die Ionen gespalten, geht jedoch bei Vermehrung der Hydroxyl-Ionen (durch einen Ueberschuss an Alkali) in die Neutralmolekel des Diazoniumhydrats über. Je vollständiger die Diazonium-Ionen zurückgedrängt werden, desto völliger ist die Isomerisation des Diazoniumhydrates zum oximähnlichen normalen Kaliumdiazotat.

Dies sind die Vorgänge, wie sie bei meinen Versuchen der Depolarisationsmessung des Diazoniumsulfats in n/1-Kalilauge stattfanden. Das Ausbleiben einer starken Depolarisation bedeutet einen fast völligen Uebergang des Diazoniumhydrates in das normale Diazotat.

Während ich mich mit der Potentialmessung von Nitrosaminen beschäftigte, drängte sich die Frage auf, welchen Wert wohl Isodiazokörper bei dieser Depolarisationsmessung geben würden. Es war um so interessanter dies zu erfahren, als schon ein grosses chemisches Material zusammengetragen war — Schraube, Bamberger, von Pechmann, Hantzsch — das zum Teil gegen, zum Teil für die Auffassung der Isodiazokörper als Nitrosamine sprach, gleichzeitig jedoch auch für die Aufklärung der Konstitution der Diazoniumkörper von ausserordentlicher Bedeutung war.

Schraube, der das Isodiazobenzolkalium rein darstellte[1]), gelang die Ueberführung dieses Körpers durch Methylierung in das wohldefinierte Methyphenylnitrosamin.

Umgekehrt erhielt Bamberger aus Methylphenylnitrosamin bei der Kalischmelze Isodiazobenzolkalium[2]); leichter gelingt die Ueberführung des o- und p-Oxybenzylphenylnitrosamin

$$\underset{CH_2-\underset{\underset{NO}{|}}{N}-C_6H_5}{\bigcirc OH} \rightarrow C_6H_5N=N-ONa \leftarrow \underset{C_6H_5-\underset{\underset{NO}{|}}{N}-CH_2}{\overset{OH}{\bigcirc}}$$

1) B. B. 28, 444, Bamberger.

2) Uebergang des Phenylazoniumradikals in das Phenylazoradikal

$$C_6H_5\overset{V}{N}(\downarrow)\equiv N \qquad C_6H_5\overset{III}{N}=N-$$

3) B. B. 31, 1612, Davidson und Hantzsch.

1) B. B. 27, 514, Schraube und Schmidt.

2) B. B. 27, 1179 Bamberger.

mit verdünnter Natronlauge schon in der Kälte in das Isodiazobenzolnatrium [1]).

Durch Mineralsäuren wird aus dem Isodiazosalzen freies Isodiazohydrat abgeschieden, das sich aber augenblicklich zur Diazoniumverbindung isomerisiert. Verdünnte Essigsäure scheidet in der Kälte das freie Isodiazohydrat ab, das sich jedoch bedeutend langsamer umlagert. Letztere Thatsache bot mir die Möglichkeit, das Potential des freien Isodiazohydrates, das Schraube wie auch Bamberger als freies Phenylnitrosamin auffasst, zu messen.

Ich bestimmte die Potentialerniedrigung bei 0^0 C. in einem Elektrolyten, der aus n/1 Essigsäure bestand; ebenso maass ich die Depolarisationen am *p*-Nitroisodiazobenzolnatrium unter denselben Bedingungen. Beide Salze stellte ich mir dar nach den Vorschriften von Schraube und Schmidt (siehe Ann. 28). Vor der Messung wurde das Isodiazobenzolkalium jeweilen in absolutem Alkohol gelöst und durch Aether gefällt; das *p*-Isodiazobenzolnatrium aus absolutem Alkohol umkrystallisiert.

Isodiazobenzolhydrat.

Ein Kubikcentimeter einer molekularen alkoholischen (nicht wässerigen, weil sofort Zersetzung eintritt) Lösung von Isodiazobenzolkalium von 0^0 C. wurde in den Elektrolyten, bestehend aus 10 ccm n/1 Essigsäure von 0^0 C. gegeben.

Elektrolyt n/1 CH_3COOH 0^0 C. $H \longrightarrow Hg$
E. K. = 0,23 E. P. = — 0,45 D.W. = 0,17.

Um den Einfluss der Säure auf das Isodiazobenzolkalium zu zeigen, teile ich nochmals zum Vergleiche den Depolarisationswert mit, den ich erhielt, als ich statt n/1 Essigsäure n/1 Schwefelsäure, ebenfalls bei 0^0 verwendete.

Elektrolyt n/1 H_2SO_4 0^0 C. $Hg \longrightarrow H$.
E. K. = (—)0,02 E. P. = — 0,64 D.W. = 0,42.

p-Nitroisodiazobenzolhydrat.

Elektrolyt n/1 CH_3COOH 0^0 C. $H \longrightarrow Hg$.
E. K. = 0,25 E. P. = — 0,37 D.W. = 0,15.
Elektrolyt n/1 H_2SO_4 0^0 C. $H \longrightarrow Hg$.
E. K. = 0,23 E. P. = — 0,38 D.W. = 0,155.

1) Ann. d. Chemie **334**, 92. Bamberger und Jens-Müller.

Man sieht hieraus, dass der isomerisierende Einfluss von Mineralsäure sich bei 0^0 C. auf das *p*-Nitroisodiazobenzolnatrium kaum geltend macht.

Zum Vergleiche dieser für die Isodiazohydrate erhaltenen Depolarisationswerte mit den für Nitrosamine erhaltenen, teile ich die letzteren nochmals mit.

Methylphenylnitrosamin n/1 H_2SO_4 35^0 C. D. W. = 0,15.

Methylphenylnitrosamin n/1 KOH 35^0 C. D. W. = 0,17.

Der Vergleich zeigt eine völlige Analogie.

Die Untersuchung des Isodiazobenzolkaliums in alkalischer Lösung ergiebt einen Depolarisationswert Null. Es deutet der Unterschied zwischen den Depolarisationswerten des freien Isodiazohydrates und des Isodiazobenzolkaliums auf einen Unterschied in der Natur beider Körper.

Nach Schraube und Bamberger entsteht aus Diazoniumhydrat durch Alkali je nach der Konzentration und den Temperaturbedingungen normales Diazohydrat, resp. normales Kaliumdiazotat oder Isodiazohydrat, resp. Kaliumisodiazotat. Das Isodiazohydrat lagert sich zum freien Nitrosamin um.

$$C_6H_5 - \underset{\displaystyle N}{\overset{}{N}} - OH \rightarrow C_6H_5 - N_2 - OH, \text{ resp. } C_6H_5 - N_2 - OK$$
normales Diazotat

$$\downarrow$$

$$C_6H_5 - N = N - OH, \text{ resp. } C_6H_5 - N = N - OK$$
Isodiazohydrat — Isodiazotat

$$\downarrow$$

$$C_6H_5\underset{H}{N} - NO$$
freies Nitrosamin
Isodiazohydrat.

Das normale Diazotat und das Isodiazotat, welche vielleicht nur stereoisomer sind, zeigen bezüglich ihrer Einwirkung auf die Wasserstoffelektrode dieselbe Reaktion, sie zeigen keine Depolarisation.

Ganz abweichend ist das Verhalten des *p*-Nitroisodiazobenzolnatriums in alkalischer Lösung der Wasserstoffelektrode gegenüber.

Elektrolyt n/1 KOH 0^0 C.
E. K. = 0,59 E. P. = — 0,03 D.W. = 0,46.
Elektrolyt n/1 KOH 35^0 C.
E. K. = 0,74 E. P. = + 0,12 D.W. = 0,38.

Man sieht, dass die hier beobachtete Depolarisation den Depolarisationswert der Diazo-

körper erreicht. Die Vermutung, dass die Nitrogruppe ihren depolarisierenden Einfluss auf die H-Elektrode geltend machen würde, musste bei der Beobachtung, dass das p-Nitroisodiazohydrat, wie auch das p-Nitromethylphenylnitrosamin geringere Depolarisationen als „reine" Nitrokörper aufweisen, weichen. Der Elektrolyt erweist sich schon nach ganz kurzer Zeit als stark nitrobenzolhaltig. Eine Erklärung des Reaktionsmechanismus habe ich nicht finden können.

Zusammenstellung der Resultate.

In der vorstehenden Arbeit wurde die Depolarisation einer Wasserstoffelektrode bei Gegenwart eines reduzierbaren Körpers an 53 wesentlich der aromatischen Reihe angehörenden Körpern untersucht.

Zur Anwendung gelangten Nitroso-, Nitrokörper und Nitrosamine, Isodiazo- und Diazoniumkörper.

Die Untersuchung der Depolarisation erfolgte mit Berücksichtigung ihres Verlaufes mit der Zeit und in Abhängigkeit von der Konzentration.

Sie wurde durchgeführt in n/1 Schwefelsäure, n/1 Kalilauge, wo nötig, in Essigsäure, bei 35° C., und, wenn nötig, bei 0° C.

1. Die Reduktionsenergie des Wasserstoffes an platiniertem Platin kann gegenüber reduzierbaren Körpern als „Depolarisationswert" in Volts angegeben werden.

2. Analog konstituierten Körpern kommen analoge Depolarisationswerte zu.

3. Verschieden konstituierten Körpergruppen entsprechen verschiedene Gruppen von Depolarisationswerten.

4. Die absoluten Werte der in saurer Lösung untersuchten Körperklassen sind folgende:

a) Nitrosokörper = 0,64 — 0,5,
b) Mononitrokörper = 0,33 — 0,23,
c) Nitrosamine und Isodiazohydrate = 0,16 — 0,09,
d) Diazoniumkörper = 0,47 — 0,37,
e) Isodiazo = normale Diazotate depolarisieren nicht.

5. Gesetzmässigkeiten haben sich bei Isomeren innerhalb einer Gruppe nicht durchweg ergeben.

6. In saurer Lösung hat sich von Isomeren von Nitrobisubstitutions-Produkten die Orthoverbindung als die H-Elektrode am stärksten depolarisierend herausgestellt.

7. Die Methode der Bestimmung des Depolarisationswertes ergiebt für die beiden untersuchten Isodiazohydrate ihre Zugehörigkeit zu den Nitrosaminen.

Die vorliegende Arbeit führte ich im Elektrochemischen Laboratorium des eidgenössischen Polytechnikums vom Ende des Wintersemesters 1900/01 bis Neujahr 1902 aus.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. Richard Lorenz

für die vielfachen Unterstützungen, die er mir während dieser Arbeit zu teil werden liess, an dieser Stelle meinen besten Dank auszusprechen.

Zürich, 31. Dezember 1901.

REPERTORIUM.

MOLEKULARVERBINDUNGEN.

In einer interessanten Abhandlung über **das Verhalten von Molekularverbindungen bei der Auflösung (II.)** behandeln Bodländer und Fittig das Problem, welcher Art die ammoniakalischen Silbersalzlösungen konstituiert sind. Aus früheren Versuchen des ersteren Verfassers hatte sich ergeben, dass die Silbersalze in Ammoniak wahrscheinlich komplexe Kationen der Formel $[Ag_2 \cdot (NH_3)_3]^{\cdot\cdot}$ bilden. Es wird nunmehr zunächst gezeigt, dass die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf jene und gleiche neuere Versuche lediglich beweist, dass im Komplex-Ion die Anzahl der (NH_3)-Mole um 1 die der Ag-Atome übertrifft, gemäss der allgemeinen Formel $[Ag_m (NH_3)_{m+1}]$, da z. B. mit $AgCl$ als Bodenkörper die Konzentration der nichtkomplexen $Ag^{\cdot}$-Ionen, die mit den komplexen im Gleichgewicht stehen, unveränderlich ist. Es gelingt jedoch durch Zusatz eines mit dem $AgCl$ gleichionigen Salzes, wie KCl oder $AgNO_3$, die Ag-Ionenkonzentration trotz Anwesenheit von $AgCl$ als Bodenkörper zu variieren und aus der so veränderten Löslichkeit die Potenz und mit ihr den Molekularfaktor zu ermitteln, welcher

die Reaktion der $Ag^{\cdot}$-Ionen mit dem NH_3 beherrscht. Es ergab sich hieraus das sehr bemerkenswerte Resultat, dass die Formel des Silberammoniak-Komplexes in der Lösung unzweifelhaft $[Ag(NH_3)_2]^{\cdot}$ ist, trotzdem das feste Chlorsilberammoniak ebenso unzweifelhaft die Zusammensetzung $Ag_2(NH_3)_3Cl_2$ besitzt.

Eine elektrische Methode zur Formelbestimmung des Komplexes führte zu demselben Resultat. Das Prinzip dieser auch in anderen Fällen anwendbaren Methode ist folgendes:

Man bestimmt die Konzentration der einfachen Ionen des komplexbildenden Metalls durch Messung von Ketten, deren Elektroden aus diesem Metall bestehen. Als Lösungspaare wählt man einmal zwei Komplexsalzlösungen, die verschiedene Mengen Komplex, aber gleiche Konzentration des freien, nicht metallischen Komplexbildners (hier NH_3) enthalten, das andere Mal Lösungen mit gleichem Gehalt an Komplex und verschiedenem Gehalt an freier (ausserhalb des Komplexes befindlicher) nicht metallischer Komponente. So wird im letzteren Falle die Komplexkonzentration proportional:

$$[Ag]^m \cdot [NH_3]^n = [Ag]_1{}^m \cdot [NH_3]_1{}^n,$$

und die Messung der Kette liefert die Kenntnis von $[Ag]$ und $[Ag]_1$, deren Verhältnis $[Ag] : [Ag]_1 = ([NH_3]_1 : [NH_3])^{\frac{n}{m}}$ ist, so dass $n : m$, da die Konzentrationen $[NH_3]$ bekannt sind, berechnet werden kann; es fand sich gleich 2.

Der erstere Fall (gleiche Ammoniaküberschüsse) führt zur Kenntnis des Wertes m aus der bekannten Konzentration der Komplexionen D und der der $Ag^{\cdot}$-Ionen, die mittels der Kette gemessen werden; denn es ist

$$D \sim [Ag]^m \cdot [NH_3]^n$$
$$D_1 \sim [Ag]_1{}^m \cdot [NH_3]^n,$$

also $D : D_1 = ([Ag] : [Ag]_1)^m$, auf welchem Wege $m = 1$, somit die Komplexformel zu $Ag_1(NH_3)_2$ bestätigt wurde.

Es ergab sich auf beiden Wegen auch mit befriedigender Uebereinstimmung der gleiche Wert der Komplexkonstanten bei 25^0:

$$k = \frac{[Ag^{\cdot}] \cdot [NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2]} = 6{,}8 \cdot 10^{-8}$$

deren chemische Bedeutung ist, dass in Lösungen, die an NH_3 die Konzentration 1 besitzen, die dem Gleichgewicht entsprechende Konzentration der Komplex-Ionen $[Ag(NH_3)_2]$ $\frac{1}{6{,}8} \cdot 10^8$, also rund zehn Millionen Mal so gross, als die der einfachen $Ag^{\cdot}$-Ionen ist. Mit Hilfe dieser Konstanten lassen sich nunmehr aus den bekannten Wasserlöslichkeiten der Silberhaloïde ihre Löslichkeiten in Ammoniak beliebiger Konzentration berechnen, da letztere ohne merklichen Fehler mit der Komplex-Ionenkonzentration $[Ag(NH_3)_2]$ indentifiziert werden darf, und diese Berechnung findet sich in vorzüglicher Uebereinstimmung mit den Beobachtungen, indem das Verhältnis der Löslichkeiten von $AgCl : AgBr$ nach den direkten Bestimmungen 17,4, aus den Ammoniaklöslichkeiten abgeleitet 17,5 beträgt. R. A.

THEORIE DER STROMERZEUGUNG.

Ueber den Unterschied, den man zwischen der elektromotorischen Kraft der Berührung und der Potentialdifferenz der Berührung aufstellen muss. H. Pellat. Trav. du Congr. Int. de Phys., réuni à Paris en 1900. T. 4, 77—83. Paris 1901.

In wenig veränderter Weise wiederholt hier Verf. eine Betrachtung, die er bereits im Jahre 1890[1]) veröffentlichte, die aber, nach seiner Ansicht, nicht recht berücksichtigt worden ist. Er zieht nämlich aus logischen Gründen gegen den synonymen Gebrauch der Ausdrücke „elektromotorische Kraft" der Berührung und „Potentialdifferenz" derselben zu Felde. Die Unterscheidung beider Grössen würde sodann auch den praktischen Nutzen bringen, zu erklären, warum sich die bis jetzt theoretisch — nach Verf. zu Unrecht — verlangte Einheit der Potentialdifferenz der Kontaktelektrizität experimentell nicht ergeben konnte.

Die vom Verf. gegebenen Definitionen, durch welche die in Rede stehenden Grössen logisch unterschieden werden sollen, sind folgende:

Die elektromotorische Kraft eines Elektromotors ist der Quotient der Energiemenge, welche er dem Strome liefert, dividiert durch die Elektrizitätsmenge, welche in diesem während der betrachteten Zeit geflossen ist.

Die Differenz des Potentials von zwei Punkten A und B ist der Quotient der Arbeit der elektrischen Kraft, welche auf einen von A nach B gehenden Punkt M wirkt, dividiert durch die Elektrizitätsmenge, welche den Punkt M ladet.

Wie man erkennt und die Elektrizitätstheorie genauer ausführt, laufen beide von den üblichen nicht sehr abweichenden Definitionen auf dasselbe hinaus; nur ist die erste in der Sprache des Galvanismus, die zweite in der der Elektrostatik gefasst.

Im einzelnen ergiebt sich nun aus der experimentell gut bestimmbaren Grösse des Peltier-Effektes nach dem Prinzip der Erhaltung der Energie (wofern man nämlich den Thomson-

1) Journ. de Phys., 2e sér., t. 9, 401. 1890.

Effekt vernachlässigt), dass die vom Verf. sogenannte „elektromotorische Kraft" der Berührung der Metalle von der Grössenordnung 10^{-3} bis 10^{-4} Volt ist.

Die eigentliche „Potentialdifferenz" zweier sich berührenden Metalle lässt sich direkt nicht messen, wie schon Maxwell bemerkte. Da man nämlich nicht im absoluten Vakuum und mit völlig von adhärierenden Gasen freien Metallplatten arbeiten kann, addieren sich noch die Potentialdifferenzen zwischen den Metallen und der umgebenden Luft mit ihrem Wasserdampfgehalt[1]) und geben so bei der Messung eine Zahl von der Grössenordnung 1 Volt. Bei der Temperatur der flüssigen Luft geht diese Grösse nun aber, wie die Versuche von Q. Majorana[2]) zeigen, bis auf 0,05 Volt und noch viel weiter herab. Hieraus kann man wohl, worauf Abegg[2]) aufmerksam macht, mit ziemlicher Gewissheit entnehmen, dass die Höhe der Potentialdifferenz, welche die (oben „elektromotorische Kraft" genannte) aus dem Peltier-Effekt einwandsfrei abgeleitete weit übersteigt, auf Ionenbildung beruht, die wieder von der Gegenwart des Wasserdampfes in der Luft abhängt. Bei der grossen Trockenheit in tiefen Temperaturen würden dann die Zusatzpotentiale wegfallen und der gemessene Wert sich dem theoretischen mehr und mehr nähern.

1) E. Riecke, Lehrb. d. Experimentalphys. 2, 122.
2) Ref. Zeitschr. f. Elektrochem. 7, 727. 1901.

Verf. selbst aber giebt an, dass er auf kapillarelektrischem Wege die angeführte grosse Potentialdifferenz zwischen zwei Metallen direkt habe messen können, was also nur mit seiner, nicht mit der allgemein angenommenen Theorie vereinbar wäre[1]). Doch ist hierzu zu bemerken, dass er die Deutung seiner Versuchsresultate u. a. auf den Satz basierte, dass die „Potentialdifferenz" zwischen einem Metall und einer Lösung von dessen Salz immer Null ist[2]).

Der Beweis des Verf. ist also nur bindend, wenn man seine übrigen elektrochemischen Anschauungen gelten lässt. Diese stehen, wie man sieht, im Gegensatz zu der Theorie von Nernst, die Autor daher auch ausdrücklich am Schluss seines Artikels befehdet. Er verweist hierbei auf eine neuere Arbeit von Couette[3]), der an Stelle der osmotischen Theorie eine neue verteidigt, die auf die Thermodynamik, den Voltaschen Satz von der Spannungsreihe und den Pellatschen vom Verschwinden der Potentialdifferenz zwischen einem Metall und seiner Lösung gegründet ist. F. Jüttner.

1) Journ. de Phys. 1890, l. c. 413.
2) Journ. de Phys. 1890, l. c. 403.
3) Journ. de Phys., 3e sér., t. 9, 269. 1900.

CALCIUMCARBID, BILDUNGSTEMPERATUR.

Ueber die Bildung von Calciumcarbid. V. Rothmund. Nachr. d. Königl. Ges. d. Wiss. zu Göttingen. Math.-phys. Klasse 1901, Heft 3. Der Verlauf eines chemischen Vorganges wird durch zwei Faktoren bestimmt: die ihn „treibende chemische Kraft" (van't Hoff) oder Affinität, deren Maass die Abnahme der freien Energie ist, und durch den reciproken Wert der Widerstände, die der Bethätigung dieser treibenden Kraft entgegenstehen. Temperatursteigerung kann demnach in zweifacher Hinsicht wirken: einmal auf die Affinität, wodurch das Gleichgewicht, dem der Vorgang zustrebt, verschoben wird und somit eventuell die Richtung des Vorganges umgekehrt werden kann, zweitens auf die Widerstände, resp. die durch dieselben bedingte Reaktionsgeschwindigkeit, welch letztere enorm rasch wächst, nämlich das 2,5fache pro 10^0 Temperaturerhöhung, und zwar bei den verschiedensten Reaktionen annähernd gleich viel. Die Affinität einer exothermen Reaktion, wie es z. B. die Verbrennung der Kohle ist, ist bei niedriger Temperatur grösser als bei höherer. Dennoch muss Kohle bei gewöhnlicher Temperatur dem Sauerstoff gegenüber völlig passiv erscheinen, denn die Verbrennungsgeschwindigkeit bei 500^0 berechnet sich nach obiger Regel zu $2{,}5^{50}$mal der Geschwindigkeit bei gewöhnlicher Temperatur, d. h. eine Reaktion, welche bei 500^0 eine Sekunde währt, braucht bei 0^0 einige Billionen Jahre. Wenn exotherme Reaktionen durch Temperaturerhöhung begünstigt werden, so kann somit nur ganz allgemein Wirkung auf die Geschwindigkeit vorliegen. Bei endothermen Reaktionen, wie es der Carbidprozess ist:

$CaO + 3C = CaC_2 + CO - 105350$ cal lässt sich von vornherein Bestimmtes nicht sagen, da Temperaturerhöhung eine Verschiebung des Gleichgewichts oder auch Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit hervorrufen kann. Indessen ist eine Entscheidung möglich, wenn die Reaktion einen Umkehrpunkt aufweist, wie es z. B. bei der bei Weissglut erfolgenden endothermen Bildung der Alkalimetalle aus Oxyd und Kohle der Fall ist, welcher die Zersetzung des Kohlenoxydes durch Natrium oder Kalium bei tieferer Temperatur gegenübersteht. Einen solchen auffallend tief — nämlich bei etwa 1620^0 — liegenden Umkehrpunkt zeigt auch die Carbidbildungsreaktion, und zwar lässt sich nicht nur zeigen, dass unterhalb dieser

Temperatur kein Carbid zu erhalten ist, sondern dass umgekehrt fein gepulvertes Carbid bei etwa 1560° durch Kohlenoxyd in Kalk und Kohle zurückverwandelt wird. Die Versuche wurden in einem elektrischen Widerstandsofen, dessen Heizkörper eine ausgebohrte dünnwandige Bogenlampenkohle bildete, ausgeführt. Die Temperaturmessung geschah durch Photometrieren der aus eines Oeffnung von bekannter Grösse austretenden, sichtbaren (schwarzen) Strahlung, welche sich ungefähr proportional der 15. Potenz der absoluten Temperatur erwies. Die Reaktion erklärt sich leicht, wenn man sie als eine Dissociationserscheinung auffasst. Man hat drei Bestandteile in vier Phasen, somit vollständiges Gleichgewicht, das für jede Temperatur durch einen bestimmten CO-Druck charakterisiert ist, ganz wie in dem etwas einfacheren Falle der Dissociation des Calciumkarbonates. Da in dem Rothmundschen Rohr Kohle in grossem Ueberschuss vorhanden, der Sauerstoff der Luft also durch Kohlenoxyd ersetzt ist, so lastet auf dem System ein CO-Druck von $^1/_3$ Atmosphäre, welcher Druck bei 1620° also vom „Dissociationsdrucke" des Systems eben überwunden wird, während er umgekehrt bei niederen Temperaturen die Reaktion zurücktreibt. Durch Erniedrigen des CO-Partialdruckes (Durchleiten von Wasserstoff) gelingt es weiter der Theorie Rothmunds entsprechend, Carbid bereits bei etwa 1570° zu bilden. Die Untersuchung ist eine weitere Bestätigung dafür, wie nutzbringend physisch-chemische Gesichtspunkte zur Aufklärung der wichtigsten und scheinbar einfachsten pyrogenen technischen Prozesse sein können. (Vergl. hierzu die interessante Bemerkung Meyerhoffers in Zeitschr. f. phys. Chemie 38, 324.)

Mugdan.

Zu anderen Resultaten in Bezug auf die **Minimaltemperatur für die Bildung von Calciumcarbid** kommt Borchers auf Grund seiner Versuche zur elektrizitätslosen Carbid-Darstellung. (Festrede zu Kaisers Geburtstag 1902). In einen Graphit-Tiegel wurden schichtenweise Holzkohle und Kalk eingebracht, und zwar die Kohle im Ueberschuss, da ein Teil derselben durch ihre Verbrennung Wärme zu liefern hat. In den Tiegel münden unten zwei Düsen aus Magnesit, durch die die angereicherte Luft eingeblasen wird, nachdem sie eine Metallschlange passiert hat, die um den oberen Teil des Tiegels herumgeht, und so vorgewärmt wird. Zur Verwendung kam Luft und 35 und 50prozentiger Sauerstoff. Man kann annähernd berechnen, welche Temperaturen man mit diesem Ofen erzielen kann. Nachdem der Ofen einige Zeit im Betrieb gewesen ist und sich ein Temperaturgleichgewicht hergestellt hat, wird die durch die Verbrennung erzeugte Wärme nur noch zur Erwärmung der entstehenden Gase, Kohlenoxyd + Stickstoff verwandt, wenn man von der Ausstrahlung absieht. Unter Benutzung der Bildungswärme des Kohlenoxydes, 26600 cal, und Berücksichtigung der von Mallard und Le Chatelier ermittelten Veränderung der spezifischen Wärme der Abgase mit Temperaturzunahme (Molekularwärme für CO und N_2 ist $6{,}5 + 0{,}001\ [t + 273^0]$ cal) berechnet sich, dass man

mit reinem Sauerstoff . . . 3100°,
„ 50proz. „ . . . 2200°,
„ 35proz. „ . . . 1800°,
„ Luft . . . . 1260°

im Minimum erzeugen kann. Wahrscheinlich sind die Temperaturen noch etwas höher, wenn nicht nur Kohlenoxyd, sondern auch Kohlensäure entsteht. Nun zeigten umfangreiche Versuche, dass mit 35prozentigem Sauerstoff keine Spur, mit 50 bis 60prozentigem dagegen ziemlich viel Calciumcarbid in krystallisiertem Zustande entsteht, dass also die Temperatur, bei der Calciumcarbid in merklicher Menge gebildet wird, jedenfalls über 2000° liegt Ref. kann die Versuche aus eigenen Kontrollversuchen bestätigen. Reiner Sauerstoff giebt auch ohne vorherige Anwärmung leicht geschmolzenes Carbid. Leuchtgas kommt als Brennmaterial nicht in Betracht, weil es zu viel Wasserstoff enthält, der bei diesen Temperaturen nicht mehr verbrennt, also nur Ballast ist. Dafür ist ein Versuch von Mögenburg bezeichnend. In elektrisch stark erhitztes Leuchtgas wurde innerhalb eines als Verbrennungskammer dienenden Tiegels so viel hochprozentiger Sauerstoff eingeleitet, dass die aus einer Deckelöffnung schlagende Flamme nicht mehr leuchtete. Der Kohlenstoff verbrannte grösstenteils zu Kohlenoxyd, zum kleineren Teil sogar zu Kohlensäure, während der Wasserstoff sich quantitativ als solcher in den Abgasen wiederfand. Wasserstoff verbrennt also bei hohen Temperaturen nicht vor oder gleichzeitig mit dem Kohlenstoff.

Borchers weist darauf hin, dass die Benutzung von angereicherter Luft besonders für metallurgische Betriebe von Wichtigkeit werden kann. Linde liefert z. B. nach eigenen Angaben bei einer Gesamtleistung der Anlage von 100 cbm pro Stunde 1 cbm 50prozentigen und etwa 3 cbm 35prozentigen Sauerstoff pro Pferdekraftstunde. Der Centrifugalbetrieb von Mazza soll sogar 200 cbm 35prozentiger Luft pro Pferdekraftstunde liefern (diese Angabe ist aber sehr unsicher). Heizt man einen Metall-Schmelzofen mit solcher Stickstoff-Sauerstoffmischung, so würde man nach obigem, wenn nur Kohlenoxyd entstände, eine Temperatur von 1800° erhalten, wenn aber Kohlensäure entsteht (nach Mallard und Chatelier ist Kohlensäure bei 2400° nur zu 4% dissociiert), so wird man

auf eine Temperatur von 2400° rechnen können. Schon bei einer Temperatur von 1800° würde die Winderhitzung entbehrlich werden, auch würden die Abgase sehr viel ärmer an Stickstoff sein, ihr Heizwert also grösser, sie würden also zum Betriebe von Gichtgasmotoren geeigneter werden. In gleicher Weise würde sich der Konverterbetrieb wie auch die Wassergasfabrikation mit Hilfe von angereicherter Luft sehr viel günstiger stellen als heute, bei ersterem würde das Verblasen gewisser Roheisensorten und anderer Legierungen und Hüttenprodukten in vielen solchen Fällen möglich sein, wo der grosse Stickstoffgehalt der Gebläseluft den Konverterbetrieb heute ausschliesst. H. D.

CALCIUMCARBID. NEUERE VORCSHLÄGE FÜR DIE DARSTELLUNG.

Baker, **Verfahren zur Herstellung von Bormetallen unter gleichzeitiger Gewinnung von Calciumcarbid**[1]. Boreisen, analog Nickelbor, Chrombor u. s. f. lassen sich vorteilhaft so darstellen, dass man Pandermit, d. i. borsaurer Kalk, $4\,CaO,\ 5\,B_2O_3$ in Gegenwart von Eisen oder Eisenoxyd und Kohle im elektrischen oder sonst einem geeigneten Ofen erhitzt. Um z. B. Einfach-Boreisen zu erhalten, benutzt man ein Gemisch von der Formel:

$$4\,CaO,\ 5\,B_2O_3 + 10\,Fe + 27\,C$$
$$= 4\,CaC_2 + 10\,FeB + 19\,CO.$$

Das geschmolzene Borid sondert sich scharf von dem über ihm schwimmenden Carbid.

Continentale Hochofengas-Gesellschaft in Dortmund, **Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Calciumcarbid**[2]. In Nicolais Ofen machte sich der Uebelstand geltend, dass infolge des nicht luftdichten Abschlusses des Schmelzbogens bedeutende Wärmeverluste eintraten und die Elektroden leicht abbrannten[1]. Dieser Nachteil lässt sich in folgender Weise beheben. Die obere Elektrode p (Fig. 116 und 117) wird durch einen oberhalb der scheibenförmigen Transportvorrichtung dT angeordneten Hut x (dessen Querschnitt in Fig. 117 wiedergegeben ist) hindurchgeführt, welcher aus feuerfestem Material besteht und mit einer Oeffnung y zwecks Hindurchführung der oberen Elektrode versehen ist. In dieser Oeffnung ist ein Gasfänger s angeordnet, mit Hilfe dessen die beim Schmelzprozess entstehenden Gase abgefangen und z. B. einem Gasmotor zugeführt werden können. Um die ausserdem sich bildenden „Wärmegase" aufzufangen, sind in dem Hute zu beiden Seiten der Oeffnung y noch die Gasfänge g angeordnet. Der Hut wird mit dem Kalk-Kohlegemisch angefüllt, welches dann auf das in der Transportvorrichtung schon zusammengepresste Gut fällt. Die Wirkungsweise der ganzen Vorrichtung ist folgende: Die Transportvorrichtung wird aus dem Behälter B mit dem umzuwandelnden Gute angefüllt, welches durch die Walzen o derart zusammengedrückt wird, dass die Transportvorrichtung nach Passieren dieser Walzen nur bis zu einer begrenzten Höhe mit Material angefüllt ist. Der in ihr frei bleibende, über dem zusammengepressten Material befindliche Raum wird beim Vorübergang unterhalb des Hutes x aus dem letzteren mit Schmelzgut vollgefüllt, wobei der Schmelzbogen luftdicht abgeschlossen bleibt.

Fig. 116.

Fig. 117.

Diesler, **Verfahren zur Darstellung von Carbiden**[2]. Er behauptet, die Carbidbildung werde wesentlich gefördert, wenn die Rohmaterialien in Abwesenheit von Luft unter Gasdruck erhitzt würden. Wahrscheinlich sei die gesteigerte Wirksamkeit der komprimierten Gase in ähnlicher Weise zu erklären, wie dies bei der Eisenreduktion durch Kohlenoxyd beobachtet wurde[3], nämlich so, dass die Reduktionswirkung der Gase bei hohen Temperaturen infolge ihrer zu starken Expansion nachlasse, während die

1) D. R.-P. Nr. 126942 vom 1. 2. 00.
2) D. R.-P. Nr. 127311 vom 22. 3. 01; Zusatz zum Patent Nr. 108074 vom 17. 3. 98 von Nikolai.

1) Es ist notwendig, hierzu die Abbildungen im Jahrbuch 5, 323 zu vergleichen.
2) D. R.-P. Nr. 125209 vom 20. 8. 98.
3) Otto, Chem. Ztg. 1900, 1033.

grössere Dichte komprimierter, reduzierend wirkender Gase die Carbidbildung befördere. Zur Ausführung werden 18 Teile kohlensaurer Kalk und 7 Teile Kohle in einem verschlossenen, zur Vermeidung des Entstehens von Cyaniden evakuierten Gefässe zwischen Elektroden erhitzt. Die Reaktion soll dann bei niederen Temperaturen und geringerem Kraftaufwande als bei der üblichen Fabrikation vor sich gehen, z. B. sei 1 cbm des Kalk-Kohlegemenges mit 500 Amp. bei 50 Volt in sechs Sunden umgesetzt worden.

Doolittle will die elektrizitätslose mit der Lichtbogen-Carbiderzeugung kombinieren [1]). Aus dem Fülltrichter F (Fig. 118) fällt das Gemisch der Rohmaterialien in einen Schacht. In dessen oberem Teile So wird es durch eine Gebläseflamme aus den Mischdüsen D vorerhitzt, gelangt dann in die Lichtbogenzone L, aus der es geschmolzen hervorgeht, und soll schliesslich durch den perforierten Siebboden P hindurchrinnen, also noch im geschmolzenen Zustande granuliert werden. Doolittle hat sich für die Vorgänge in seinem Ofen folgende sonderbare Erklärung zurechtgelegt: In der Gebläseflamme bildet sich Calciumcyanid, und zwar sekundär aus vorgebildetem Cyan, und ausserdem Acetylen. Im Lichtbogen setzen sich bei etwa 1775° C. diese Substanzen mit Kalk um. Bei dieser Reaktion steigt die Temperatur, „wie bekannt ist", so hoch an, dass Carbidbildung eintritt. Dabei soll wesentlich an elektrischer Energie gespart werden.

Fig. 118.

Fig. 119.

Grauers Ofen ist nach dem englischen Patente schon im Jahrbuch 7, 531, jedoch ohne Abbildungen, beschrieben worden. Der Erfinder hat inzwischen so günstige Resultate beim Arbeiten mit seinem Apparate publiziert, dass wir doch noch nachträglich die Einrichtung aus dem neuerdings erteilten österreichischen Patente Nr. 16824 von 1899 reproduzieren (Fig. 119). E_1 ist die untere tellerförmige Elektrode, welche durch das Excenter Ex bewegt wird, E_2 die obere rohrförmige Beschickungselektrode, durch welche hindurch dem Lichtbogen das Rohmaterial zugeführt wird. — Im folgenden seien die Ausführungen Grauers in Kürze wiedergegeben [1]): Er hat durch seine Versuche bestätigt, dass sich als höchste Ausbeute 7,2 kg pro Kilowatt-Tag erreichen lassen, wenn folgende Bedingungen berücksichtigt werden: 1. Das Einbringen des Rohmateriales muss kontinuierlich und gleichmässig sein. 2. Das eingebrachte Material muss auf dem Kohleteller (der unteren Elektrode) durch dessen excentrische Bewegung verteilt und so zwangsläufig der Einwirkung des Lichtbogens ausgesetzt werden. 3. Die Entfernung der Elektroden muss passend und kontinuierlich genau reguliert werden. Kommt in Grauers Ofen einmal für einen Augenblick keine frische Beschickung in den Lichtbogen, so tritt sofort Zersetzung des bereits gebildeten Carbides durch Uebererhitzung ein. Anderseits darf man die Zuführung von Rohmischung auch nicht gar zu sehr steigern, weil sonst die Carbidbildung durch Temperaturerniedrigung mangels Schmelz- und Leitungsfähigkeit aufhören würde. Bei richtigem Arbeiten resultiert ein ganz klein krystallinisches Produkt von grosser Reinheit, das natürlich nicht zum Abstechen kommt, sondern als Kuchen aus dem Ofen ausgehoben wird. Die guten Resultate sind nur mit geschultem, zuverlässigem Personal zu erreichen.

Hewes, **Darstellung von Calciumcarbid** [2]). (Vertikalschnitt Fig. 120, Horizontalschnitt Fig. 121). Die durch Zahn und Trieb beweglichen Elektroden sind einander parallel und horizontal gelagert. Zu Beginn des Prozesses werden sie durch die „Armatur" A, einen Kohleblock, kurzgeschlossen und sodann zurück-

Fig. 120.

1) Amer. Pat. Nr. 656599 und 656600.

1) Acetylen in Wissenschaft und Industrie 4, 221.

2) Amer. Pat. Nr. 651167. Ueber einen ähnlichen früheren Ofen siehe Jahrbuch 5, 307.

geschraubt. Die Lichtbogenbildung zwischen A, E_1 und E_2 beginnt, und das über den Elektroden angehäufte Rohmaterial fängt an zu schmelzen.

Fig. 121.

Bei fortschreitender Carbidbildung wird A entfernt und das Rohgemisch von jetzt an durch Widerstandserhitzung in Carbid übergeführt.

Horry, **Verfahren zur Darstellung von Calciumcarbid** [1]; fast identisch mit dem von Knapp im französischen Pat. Nr. 290731 beschriebenen. Die gewohnte Arbeitsweise ist nach Horry in mehrfacher Hinsicht nicht einwandsfrei. Das Kohlenoxyd und seine Flamme reissen Staubteilchen mit sich, welche die Atmosphäre verpesten und die Umgebung mit einer Schmutzkruste überdecken. Auch ist vielfach nicht genügend für den Schutz der Elektroden gegen die Flamme des brennenden Kohlenoxydes gesorgt. Horry und Knapp vermeiden diese Uebelstände in dem in Fig. 122 und 123 skizzierten Apparat. Die vertikal und parallel angeordneten Elektroden sind vom Rohgemisch vollkommen umgeben. Der Boden des cylinderförmigen Ofens (Fig. 122) lässt sich, bei Knapp von Hand, bei Horry durch einen Motor, in vertikaler Richtung verschieben. Bei Beginn des Prozesses wird der Stromübergang zwischen den unteren Enden der Elektroden p und N durch Koksklein eingeleitet. Das flüssige Carbid sammelt sich auf dem Ofenboden an, wo es alsbald erstarrt, während von oben her frische Beschickung nachsinkt. Hat sich so viel Carbid gebildet, dass es die Elektrodenenden erreicht, so verringert sich der Widerstand des Stromkreises. In diesem Augenblicke wird (bei Horry) die Bewegung des Motors ausgelöst und der Ofenboden nach unten verschoben, bis die Elektroden dem Bereiche des flüssigen Carbides entzogen sind. Bei Knapp wird diese Regulierung von Hand vorgenommen. Eine zweite Ausführung zeigt Fig. 123. Das Carbid erstarrt hier entsprechend der Form des beweglichen Bodens in Gestalt eines Halbringes. — Das Kohlenoxyd wird, wie man erkennt, durch eine dicke Lage Rohmischung filtriert, welche der Bewegung des Gases praktisch keinen Widerstand entgegensetzt und doch die Staubbildung reduziert. Um dem Gase einen möglichst unbehinderten Austritt aus dem Ofen zu ermöglichen, perforiert Horry ausserdem die Seitenwände seines Apparates.

Fig. 122.

Fig. 123.

Fig. 124.

Fig. 125.

Prinzipiell von diesen nicht verschieden, aber gründlicher durchdacht ist Moreheads **Verfahren zur Darstellung von Calciumcarbid** [1]). Der schachtförmige Ofen ist durch einen beweglichen Boden B (Fig. 124) abgeschlossen. K ist eine mit dem Gasableitungsrohre G versehene, luftdicht schliessende Kappe, durch welche die Elektroden E (nur eine ist sichtbar) in den Ofen hineinragen. Durch das Mannloch M kann das Kohle-Kalkgemisch nachgefüllt werden. Zwischen den Wänden W des Ofens und dem sich während des Betriebes stetig verlängernden Carbidblock C steckt die aus einer Schicht des

1) Amer. Pat. Nr. 656156.

1) Amer. Pat. Nr. 664333 und 664334.

Rohgemisches gebildete, den Luftzutritt verhindernde Dichtung *D*, welche am Herausfallen durch die in Fig. 125 vergrössert dargestellten Fanghaken *F* verhindert wird. Durch die Schrauben *S* kann im Bedarfsfalle der Carbidblock festgeklemmt werden. Fig. 126 zeigt die gleiche Einrichtung mit halbringförmig erstarrendem Carbid; man dreht die oben offene Trommel entsprechend der Menge des frisch gebildeten Carbides, welches auf diese Weise unmittelbar nach seiner Bildung aus der Lichtbogenzone herausgeschafft wird. Auch hier kann das Gemenge der Rohmaterialien durch eine Oeffnung im oberen Teile der Kappe *K* den Elektroden zugeführt werden. Bequemer ist es jedoch, es aus der Rinne *R* einfach um die Elektroden und die Kappe herausfallen zu lassen. Es bildet

Fig. 126.

dann selbst die den Zutritt von Luft verhindernde Schicht. Man sieht, dass immer nur wenig frische Beschickung in die „Reaktionszone" gelangt, während der Abschluss der Vorrichtung nach aussen durch eine beträchtliche Masse derselben hergestellt ist. Das entwickelte Kohlenoxydgas kann rein aufgefangen werden.

Leede hat schon früher vorgeschlagen, das Rohgemisch durch ein verkoktes Kalk-Pechgemisch zu ersetzen[1]). Hulin will jetzt Kalk mit gut verkokbarer Kohle mengen und vor der elektrischen Erhitzung bis zum Entweichen aller flüchtigen Bestandteile verkoken[2]).

Von Maxim stammt ein sehr sonderbarer und äusserst komplizierter Ofen zur Carbidgewinnung, auf den wir nur seiner Kuriosität halber eingehen[3]). Er besteht aus einem feuerfesten Rohre *R* (Längsschnitt Fig. 127. Wir haben aus der unübersichtlichen Figur der Patentschrift die wichtigsten Teile herausgeschält), welches zwischen den Elektroden *E* erhitzt wird. Ausser den in der Figur sichtbaren Elektroden muss man sich noch zwei weitere im Vertikalschnitt liegende Elektrodenreihen hinzudenken. Dazwischen Isoliermaterial, Wärmeschutzmasse u. s. f. Die ganze Vorrichtung sitzt in einem Stahlgehäuse und soll um ihre Längsachse in so rasche Rotation versetzt werden, dass das in *R* gebildete Carbid wie in einer Centrifuge sich an die Rohrwandung anlegt. Abfluss bei *A*, Einbringen frischer Beschickung bei *E* mit Hilfe

Fig. 127.

einer Transportvorrichtung bekannter Form. Stromzuführung zu den Elektroden durch Schleifringe und Bürsten.

Macés Verfahren zur Darstellung von manganhaltigem Carbid ist in dieser Zeitschrift (**7**, 412) bereits kurz besprochen worden. Beschreibungen in der Chem. Ztg. 1900, 848, L'Ind. Électrochimique **5**, 49 u. 60. Fast identisch mit diesem

Fig. 128.

ist Hewes' Verfahren (ebenda 51 und El. World **37**, 1115).

Nicolai (siehe oben bei Continentale) hat jetzt auch das D. R.-P. Nr. 108074 vom 17. 3. 98 erhalten.

Parker benutzt nach London El. Rev. 1901, II, 132 (vergl. engl. Patent Nr. 18645 von 1900) einen rotierenden Kohlecylinder als negative und einen in ihm befindlichen prismatischen Kohlenstab als positive Elektrode bei der Carbiddarstellung. Die Rotation soll bewirken, dass alle Teile des Rohgemisches gleichmässig der Reaktionstemperatur unterworfen werden. Das Carbid soll so schön abfliessen, dass die gleichen

1) Jahrbuch **7**, 411. Aehnlich Landin im D. R.-P. Nr. 104568.
2) Französ. Pat. Nr. 293712.
3) Amer. Pat. Nr. 683962.

Elektroden eine ganze Woche in Betrieb bleiben können (siehe Fig. 128).

Ueber einen Ofen zur Carbiddarstellung von Patten berichtet kurz El. World **37**, 748.

Rathenau ist jetzt auch das deutsche Patent (Nr. 122266 vom 20. 3. 99), das österreichische (Nr. 2976 von 1901) und das amerikanische (Nr. 676514) auf sein im Jahrbuch **7**, 411 bereits beschriebenes Verfahren zur Darstellung siliciumfreien Carbides erteilt worden.

Roberts, **Verfahren zur Darstellung von Calciumcarbid** [1]). Der originelle Ofen besteht, wie aus Fig. 129 ersichtlich ist, aus im Winkel zusammengelegten Elektrodenreihen E, welche durch die Schrauben S gegeneinander verschoben werden können. Das Rohgemisch wird zwischen ihnen aufgeschüttet. In der Nähe der unteren Elektrodenenden, da, wo sie einander am nächsten stehen, ist die Stromstärke natürlich am grössten. Hier kommt die Mischung zum Schmelzen und

Fig. 129.

fliesst nach unten ab. Weiter hinauf nimmt mit zunehmendem Materialquerschnitt die Stromdichte ab.

Ebenfalls nur der Kuriosität halber sei das Verfahren von de Vulitch und d'Orlowsky erwähnt [2]). Sie wollen Kalk mit nur gerade so viel Kohle zusammenschmelzen, als genügt, um den Sauerstoff des Kalkes als Kohlenoxyd „und Kohlensäure" zu entfernen. Die resultierende „rein metallische" Schmelze wird mit einem „geeigneten" Kohlenwasserstoff, z. B. Petroleum, zusammengebracht, welches „infolge der starken Affinität der Masse und des Kohlenstoffes" letzteren an das Calcium abgiebt, während Wasserstoff frei wird u. s. f. Selbstverständlich hat das so gewonnene Carbid besonders erfreuliche Eigenschaften, z. B. zeigt es, da es mit überschüssigem Petroleum imprägniert ist, keine Nachentwicklung [3]).

1) Amer. Pat. Nr. 690319.
2) Engl. Pat. Nr. 21214 von 1900.
3) Dieser Wahnsinn ist in der umfangreichen Patentschrift noch mit vier Abbildungen der Zersetzungsapparate garniert. Der Leser ist gebeten, es zu entschuldigen, wenn auch über solche Dinge kurz referiert wird. Der Wunsch, möglichst vollständig zu sein, zwingt dazu.

Zimmermann und Prenner, **Verfahren und Apparate zur Erzeugung von Calciumcarbid** [1]). Durch die Seitenwände des Ofens sind die Elektroden E, zwischen denen Lichtbogenbildung stattfindet, hindurchgesteckt (in der Fig. 130 ist nur eine im Querschnitt sichtbar). Von der rechten Seite her wird durch eine Transportvorrichtung nach Art einer archimedischen Schraube das vorteilhaft mit einem Bindemittel angemachte Rohgemisch dem Lichtbogen zugeführt. Um es nach dem Austritt aus dem Halse des Führungsrohres F recht nahe an die Elektroden heranbringen zu können, wird es durch ein Band aus steifem Papier, welches sich von R abwickelt, noch ein Stück nach vorn geschoben. Das geschmolzene Carbid fällt herab. Wesentliche Verbesserungen be-

Fig. 130.

Fig. 131.

1) Amer. Pat. Nr. 651916, 671008, 675646.

schreiben die späteren Patente. Der Papierstreifen kommt in Fortfall. Das Rohgemisch wird (Fig. 131) dem Lichtbogen von unten her zugeführt. Die Transportvorrichtung presst das mit einem Bindemittel (Borax, Graphit, Eisen u. s. w.) pastierte Material durch einen engen Hals aus dem vertikal oder fast vertikal gestellten Führungsrohre heraus. Unmittelbar darauf tritt die Schmelzung ein. Der fertige Carbidfluss läuft von aussen über das Führungsrohr, dessen Beschickung vorwärmend, ab.

Zühl und Eisemann, **Verfahren zur Darstellung von phosphor- und schwefelwasserstofffreies Acetylen lieferndem Calciumcarbid**[1]). Mit dem amerikanischen Patent Nr. 596999 ist ein Verfahren bekannt geworden, durch Zusatz von Manganverbindungen zum Rohgemisch eine Schlacke zu erzeugen, in welche der Schwefel- und Phosphorgehalt der Beschickung übergeht. (Hewes, Jahrbuch **5**, 402). Zühl und Eisemann empfehlen statt dessen Zusatz reiner Lösungen der Schwermetallsalze, vorzugsweise des *Wo*, *Sn* und *Pb* in einem dem Schwefel und Phosphorgehalt der Kohle entsprechenden Verhältnis. Zusatz von Zinn und Blei ist schon früher empfohlen worden, jedoch nur zu dem Zwecke, die Leitfähigkeit zu erhöhen[2]). Beispiel: Schwefelgehalt der Kohle 0,1 %, Phosphor 0,001 %. Zugabe: 0,379 % Zinn oder 0,166 % Chrom in Lösung.

Die Konstruktionen der Continentalen Gesellschaft, von Horry, Knapp und Morehead, empfehlen ein wirklich brauchbares Mittel zum Schutze der Elektroden: Gasfänger, unterhalb deren Entflammung des Kohlenoxydes nicht eintreten kann. Die einen bilden ihn aus übergestülpten Kappen, die anderen umschütten die Elektroden völlig mit Rohmischung und halten so den Luftzutritt fern. Horry hat früher angegeben, dass in seinem Ofen mit trommelförmiger Transportvorrichtung für das fertige Carbid dieses viel gleichmässiger ausfalle, als in anderen Oefen. Das kann nur in sehr beschränktem Grade der Fall sein. Hält man die Stromstärke so hoch, dass auch die äusseren Partieen des Carbidblockes sich aus reinem Carbid bilden müssen, so leiden die Ofenwände, und jeden Augenblick muss man ein Zusammenbacken dieser mit dem Carbidfluss befürchten. Es wird auch das Fabrikat Horrys nicht viel anders aussehen, als nach der Erfahrung in ähnlichen Fällen zu erwarten ist: Der Kern ist reines Carbid, welches nach aussen hin durch ein Agglomerat von Carbid und Rohmaterial hindurch allmählich ganz in letzteres übergeht. Handelscarbid ist übrigens häufig sehr ungleichmässig. Ein Carbidblock, der zerschlagen wird, zeigt

1) D. R.-P. Nr. 125208 vom 16. 3. 00.

2) Sebaldt, D. R.-P. Nr. 103367. Zeitschr. f. angew. Chemie **99**, 481.

selten einen regelmässigen Bruch. Im unteren Teile des Blockes ist die Ware öfter dichter und etwas rötlich; die Hauptmasse ist gröber krystallinisch, zeigt oft schöne Krystalle und im oberen Teile des Blockes ist das Material oft porös und von niedriger Qualität. Auch das gegossene Carbid zeigt Unregelmässigkeiten[1]). — Grauers Ofen und derjenige Nicolais ähneln einander in der nach Möglichkeit gelungenen Erfüllung der Forderung: das fertige Carbid so rasch als thunlich dem Bereiche des Lichtbogens zu entziehen. Beide verdienen Beachtung, ebenso die letzte Konstruktion von Zimmermann und Prenner mit vertikalem oder etwas schräg gestelltem Führungsrohr. — Die Oefen von Doolittle und Maxim sind Glanzleistungen phantasiebegabter Erfinder. Jeder Satz der Patentschriften ist vollendeter Unsinn. — Dieslers Autoklave wird in der Praxis kaum funktionieren. Auf welche Weise sollen die mechanischen Verrichtungen, die bei jedem Carbidofen stattfinden müssen, unter Gasdruck vorgenommen werden? Wie denkt sich Diesler die Wirkung der komprimierten Gase? Kohlenoxyd wirkt auf Kalk bei den in Betracht kommenden Temperaturen nicht ein. Wird es unter Druck etwa zum Katalysator zwischen Kalk und Kohle?

Ueber die elektrizitätslose Carbiddarstellung hat Borchers im Jahrbuch **7**, 422[2]) Andeutungen gemacht. Seitdem sind vertrauenswürdige Mitteilungen nicht mehr publiziert worden. An den Bestrebungen zur Verwirklichung dieses Problemes sind beteiligt die Brennöfen-Bauanstalt in Hamburg und die Rommenhöllerschen Kohlensäurewerke A.-G. in Berlin[3]). Sie hoffen, den Carbidpreis bis auf 65 Mk. pro Tonne ermässigen zu können. — Bilbie und Wanklyn beschreiben einen hierher gehörigen Apparat[4]). Durch ein vertikales Rohr wird Sauerstoff in eine brennende, eventuell mit Teer getränkte Kalk-Kohlemischung eingeblasen. Analog will Wollaston[5]) Magnesiumcarbid erzeugen. Einen mit Generatorgas (?) geheizten Tiegelofen zur Fabrikation von Calciumcarbid „oder dergl. und zum Schmelzen von Stahl u. s. f." beschreiben Emmerson und Ward im englischen Patent Nr. 5319 von 1900. Nach Predon ist es erheblich vorteilhafter, Wechselstrom als Gleichstrom zur Carbidfabrikation zu verwenden[6]). Letzterer verlange sehr sorgfältige Mischung der Rohmaterialien und ergebe ein kompaktes und nur schwer zu zerkleinerndes Produkt, welches in Bezug auf die Gasausbeute um 15 bis 20 Liter pro Kilo hinter dem Wechselstromcarbid zurückbleibt. —y.

1) v. Cedercreutz, Acetylen in W. und Ind. **4**, 52.

2) Vergl. auch Acetylen in W. und Ind. **4**, 122.

3) Timm, ebenda **4**, 164.

4) Engl. Pat. Nr. 8311 von 1899.

5) Engl. Pat. Nr. 15306 von 1899.

6) London El. Rev. vom 20. 9. 01.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie

(früher Deutsche Elektrochemische Gesellschaft).

Wie bereits in Nr. 20 der Zeitschrift mitgeteilt ist, hat die Hauptversammlung in Würzburg stattgefunden, und zwar im wesentlichen nach dem festgestellten Plane. Leider vereitelte die Ungunst des Wetters das Fest auf dem Bräuhaus-Keller, an dessen Stelle eine gesellige Zusammenkunft im Huttenschen Garten trat, an der sich auch viele Mitglieder der Harmoniegesellschaft beteiligten. Im übrigen verlief die Versammlung, dank der trefflichen Vorbereitung durch den Würzburger Ortsausschuss, auf das beste. Auch an dieser Stelle sei allen, die sich um das Gelingen der Versammlung mit so viel Erfolg bemüht haben, der Dank der Gesellschaft ausgesprochen.

Der stenographische Bericht über die Hauptversammlung folgt später, als wichtigste Beschlüsse seien hier folgende mitgeteilt.

1. Die Gesellschaft nimmt den Namen

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie

(früher[1]) Deutsche Elektrochemische Gesellschaft)

an und soll als Verein eingetragen werden.

2. Der bisherige Vorstand heisst: Ständiger Ausschuss; der I. und II. Vorsitzende, sowie der Schatzmeister bilden den Vorstand der Gesellschaft.

3. Die Zeitschrift wird auf einen Umfang von 104 Bogen jährlich gebracht, der Abonnementspreis, bezw. Mitgliederbeitrag wird auf 20 Mk. jährlich festgesetzt.

4. Das Vereinsjahr fällt mit dem Kalenderjahr zusammen, dementsprechend wird am 1. Juli 1902 der Beitrag für die zweite Hälfte 1902 fällig, die weiteren Jahresbeiträge sind mit 20 Mk. jeweilig am 1. Januar fällig.

5. Für die Zeit vom 1. Juli 1902 bis 30. Juni 1905 ist gewählt Direktor Dr. H. T. Böttinger, M. d. A., Elberfeld, als I. Vorsitzender; Prof. Dr. J. H. van't Hoff, Charlottenburg, als II. Vorsitzender, Dr. Paul Marquart, Bettenhausen-Kassel als Schatzmeister.

Ferner wurde an Stelle des am 30. Juni auf seinen Wunsch aus dem ständigen Ausschusse ausscheidenden Herrn Wilke, Direktor Dr. Lepsius, Griesheim, auf drei Jahre gewählt.

6. Um die Entsendung eines Sachverständigen nach Nordamerika zu ermöglichen, hat Herr Prof. Dr. J. H. van't Hoff der Gesellschaft 2000 Mk. geschenkt; es ist beschlossen, Herrn Prof. Dr. F. Haber zu entsenden.

7. Die Gesellschaft hat prinzipiell der Herausgabe der Werke Bunsens, sowie eines Hauptregisters für die ersten zehn Bände der Zeitschrift zugestimmt. Es wird in der nächsten Zeit bei den Mitgliedern angefragt werden, um den voraussichtlichen Mindestbedarf an dem Registerband zu ermitteln.

[1]) In Nr. 20 ist irrtümlich gedruckt: „bisher".

8. Die Hauptversammlung 1903 soll im Anschluss an den V. internationalen Kongress für angewandte Chemie, also voraussichtlich in der Pfingstwoche, in Berlin stattfinden.

Der Verband Deutscher Elektrotechniker hat durch Herrn Professor Hartmann auf der Würzburger Hauptversammlung unsere Gesellschaft zur Teilnahme an der diesjährigen Hauptversammlung des Verbandes freundlichst eingeladen. Die Versammlung findet am 12. Juni in Düsseldorf statt.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss §3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 12. Juni einschliesslich) zu erheben.

Nr. 815. Roos, John, O., per Adresse: Laboratory of Thos. A. Edison, Orange, N. J., U. S. A.; durch H. W. Moses.

„ 816. Sauer, Dr. Arthur, Zwingenberg (Bergstrasse); durch Max Buchner.

„ 817. Akerberg, Dr. Isodor, chem. Ingenieur, Zürich, elektrochemisches Laboratorium des eidgen. Polytechn.; durch R. Lorenz.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 865. Rosenlew, E., Mag. Phil. aus Helsingfors, Zürich, Elektrochemisches Laboratorium des Polytechnikums.

„ 866. Egli, Dr. J., Carbidfabrik Gurtnellen (Gotthardbahn).

„ 867. Hahn, Oscar, Leipzig, Windmühlenstr. 23.

„ 868. Brand, Dr. Kurt, Giessen, Phys.-chem. Inst. der Universität.

„ 869. Briner, Emil, Docteur des sciences, Carouge-Genf, Rue Joseph Girard.

Adressenänderung.

Nr. 652. Shields, jetzt: London NW., 4 Stanley Gardens Willesden Green.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT
FÜR
ELEKTROCHEMIE.

Herausgegeben

von der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie (früher Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft)

unter Leitung von

Prof. Dr. R. ABEGG-Breslau.

Verlag von WILHELM KNAPP in Halle a. S.

Nr. 23. 5. Juni 1902. VIII. Jahrgang.

Die Zeitschrift für Elektrochemie erscheint wöchentlich einmal an jedem Donnerstag im monatlichen Umfang von etwa 6 Bogen. Das Abonnement kostet vierteljährlich Mk. 4,—. Für Mitglieder der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft kostenfrei. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post (Post-Zeitungs-Katalog Nr. 8485), sowie die Verlagsbuchhandlung von Wilhelm Knapp in Halle a. S., Mühlweg 19, entgegen; Inserate werden für die dreigespaltene Petitzeile mit 30 Pfg. berechnet. Bei Wiederholungen tritt Ermässigung ein.

Die Adresse der Redaktion für Manuskripte u. s. w. ist: Professor Dr. R. Abegg, Breslau, Kaiser Wilhelmstrasse 70. Alle **geschäftlichen Zusendungen** werden an Herrn Privatdozent Dr. H. Danneel, Aachen, Theresienstrasse 19, erbeten. Von Originalarbeiten werden, wenn andere Wünsche **auf den Manuskripten** oder **Korrekturbogen** nicht geäussert werden, den Herren Autoren 25 Sonderabdrücke zugestellt.

Inhalt des dreiundzwanzigsten Heftes.

Namen- und Sach-Register.

(Fortsetzung umseitig.)

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 23. 5. Juni 1902. VIII. Jahrgang.

DIE ELEKTROCHEMISCHE ENTZINNUNG DER WEISSBLECHABFÄLLE MIT ÄTZNATRONLÖSUNG.

Von Dr. *H Mennicke*, Hattersheim, Kreis Höchst a. M.

(Fortsetzung.)

Die Entfernung der Kohlensäure und des Zinnoxydes aus dem an diesen angereicherten Elektrolyt kann man nun auf ziemlich einfache Weise sehr erfolgreich dadurch erzielen, dass man die Lauge in der Wärme zunächst total mit Kohlensäure sättigt, filtriert und mit Kalk kocht. Dadurch erhält man zunächst eine Sodalösung; die Folge ist, dass, zumal in fast Siedehitze, Zinn als Oxydhydrat ausfällt, und zwar quantitativ; dann wird, hat man durch Absetzen, Filtrieren oder dergl. die Sodalösung vom oxydischen Zinnniederschlag getrennt, nach Behandlung des Filtrates zwecks Kaustifikation mit gebranntem Kalk wieder Natronlauge erhalten. Es liegt ja klar auf der Hand, dass man sowohl die erforderliche Menge Kohlensäure als auch Kalk leicht auf Grund von Elektrolytanalysen berechnen kann. Ist diese, sowie das Gesamtvolumen der Betriebslauge und das der zu regenerierenden bekannt, ebenso das Volumen, welches pro Tag durch Verdampfung verloren geht, und endlich die Menge Natron, die täglich infolge Verlusts ersetzt werden muss, so lassen sich die einzelnen Faktoren für diesen Betriebszweig leicht berechnen, und zwar auch für besondere Zwecke, z. B. für konstantes Gesamtnatron u. s. w., und dies alles um so leichter, da bei gut funktionierender Apparatur die verschiedenen Reaktionen fast quantitative sind. Folgendes Beispiel zeigt übrigens die starke Absorption der Kohlensäure: 1 cbm Lauge von 6,5 $^0/v$ Ges.-Na_2O und 3,27 $^0/v$ freiem Na_2O hatte bei 6 qm Oberfläche nach neun Tagen nur noch 2,40 $^0/v$ freies Natron.

Um natürlich den Regenerationsprozess sachgemäss, ökonomisch und rentabel durchzuführen, ist eine genaue Kenntnis des Elektrolyten im Verhalten und in Zusammensetzung, sowie des täglichen Verbrauches des Entzinnungsbetriebes an frischer Lauge, der Mengen der Verluste u. s. w. erforderlich, ebenso, wie viel die Volumeinheit an Zinnoxyd und Kohlensäure in der Zeiteinheit aufnimmt. Endlich richtet sich die Grösse der Regenerationslage nach dem Umfang des Betriebes selbst. Von der Art, deren Apparatur und der Zusammensetzung des abgenutzten Elektrolyten hängt die Zeitdauer der Erneuerung ab. Für einen Konsum von etwa jährlich 9000 Tonnen Weissblechabfälle genügen ein Filtrierkessel, zwei etwa 3 bis 4 cbm fassende, oben offene, unten seitwärts mit Mannslöchern versehene Diffuseure, zwei etwa 5 cbm fassende eiserne Bottiche zum Kaustifizieren der Lauge, eine Filtrier- und Waschvorrichtung zwecks Trennung des Kalkschlammes von der regenerierten Lauge, möglichst unter Druck oder Vakuum, endlich ein zugleich als Vorwärmer und Anheizer dienendes Sammelbassin. Sämtliche Gefässe müssen Heber, Dampfrohre — bewegliche — zum direkten Anheizen mit überhitztem Wasserdampf, Ablass- und Füllventile nebst Rohrleitungen haben und alle in der mannigfaltigsten Weise miteinander kommunizieren. Die Unkosten können leicht auf 25 $^0/_0$ reduziert und bei peinlicher Sauberkeit und tadelloser Einrichtung der Anlage ganz bedeutend durch die Produktion des Zinnoxydhydrates gedeckt werden. Von finanziell grösster und technisch wichtigster Bedeutung bei diesem Prozess ist die Fällung und Gewinnung des Zinnoxydhydrates. Es muss nachträglich gereinigt werden, was aber sehr einfach und nur mit verhältnismässig unbedeutenden Unkosten, nämlich Verbrauch billiger Salzsäure, zu erreichen ist, und verweise ich auf anderwärtige diesbezügliche Angaben von mir[1]). Die Behandlung des Elektrolyten mit Kohlen-

1) Wöchentlich dreimal mit Kohlensäure behandelte Lauge bei Gebrauch von Diffuseuren mit oben angegebenen Dimensionen lässt so viel Zinnoxydhydrat ausfallen, dass alle zwei Wochen eine Raffination desselben erforderlich ist, wozu etwa 50 Liter Salzsäure 21° Bé. i. M. nötig sind, d. h. pro Jahr rund 1300 Liter HCl 21° Bé.

säure gestaltet sich wie folgt: Seine Analyse ergebe z. B. 7,58 %v Gesamt-Na_2O, 3,80 %v freies Na_2O, 2,70 %v an CO_2 gebundenes Na_2O, 1,08 %v Na_2O an Sn_2O gebunden, 2,64 % SnO_2 entsp. 2,08 %v Sn. Ich gebe diese Daten für das Natron in Volumprozent wieder, und zwar als Oxyd berechnet, weil diese Daten schneller ermittelt werden können, übersichtlicher und besonders für praktische Fälle wegen der Umrechnung kürzer und anschaulicher sind. Es sei noch bemerkt, dass, da die Temperatur des Elektrolyten in der Technik immer zwischen 60 und 70° schwankt, auch die Analyse für solchen von 60° Cé. gilt. Dieser Temperatur sind auch die Regenerationsverhältnisse anzupassen, d. h. die Diffuseure mit Lauge von etwa 60° Cé. bis zur bestimmten Höhe zu füllen. Das Quantum betrage z. B. 3,50 cbm. Dann ist, da das spezifische Gewicht entspr. 16° Bé. = 1,1224, die Menge des freien $Na_2O = 3{,}5 \times 1{,}1224 \times 3{,}8$ %g = 149,26 kg Na_2O = 255,25 kg Na_2CO_3 = ca. **106** kg CO_2. Oder auch:

3,80 %v Na_2O-frei × 1,71 = 6,498 %v Na_2CO_3 — 3,80 %v Na_2O = 2,698 %v CO_2 × 1,1224 = 3,03 %g CO_2 = ca. **106** kg CO_2. Oder endlich: 3,5 cbm × 1,1224 = 3,800 × 39,28 kg = 149,3 kg Na_2O = 255,3 kg Na_2CO_3 : 24 = ca. **106** kg CO_2. Diese Berechnungen führten also auf verschiedenem Wege zu demselben Ziel.

Ferner waren 1,08 %v Na_2O an SnO_2 gebunden, vorhanden; mithin in 3,5 cbm = 3,5 × 1,1224 × 1,08 = 42,43 kg Na_2O × 1,71 = 72,55 kg Na_2CO_3 = **30,1** kg CO_2. Da aber unbedingt alles Natron in kohlensaures überzuführen ist, soll die Fällung des Zinnoxydhydrates eine totale sein, so sind 106 + 30 = **136 kg CO_2** erforderlich.

Durch die in den Handel kommende komprimierte Kohlensäure in Bomben (zu 10, 20 u. s. w. Kilogramm; geaicht und garantiert für Inhalt) hat man es sehr bequem in der Hand, bis auf einzelne Kilogramm den Bedarf an Kohlensäure zum Einleiten in den Elektrolyten zu decken. Da aber die Praxis lehrt, dass bei den einzuhaltenden obwaltenden Verhältnissen nie alle Kohlensäure völlig entweicht, sei es wegen der Drucküberwindung der ursprünglich fast 16° Bé. schweren Flüssigkeitssäule, sei es, dass in der Bombe CO_2 unter normalem Druck zurückbleibt, und dass dieser Verlust im Mittel ca. 9 % betrug, so wären also für obigen Fall 136 kg + 12,24 kg = **ca. 148¼ kg CO_2** erforderlich. Diese theoretisch berechnete Menge Kohlensäure genügt in der Praxis fast stets zur quantitativen Ausfällung des Zinnoxyds, vorausgesetzt, dass das Gas durch entsprechend hergerichtete Einleitrohre mit der Lauge in möglichst innige Berührung als kleine Blasen kam, dass es, so weit als angängig, tief eingeführt und die Lösung konstant auf fast Siedehitze gehalten wurde. Sowohl Betriebsproben als auch Laboratoriumsversuche beweisen, dass die Ausfällung absolut technisch quantitativ ist, d. h. geringe Spuren, aber nur solche, von Stannat sind noch gelöst vorhanden; diese aber noch zu entfernen, würde weit mehr Zeit und Geld kosten, als dem Wert und Zweck entspricht. Theoretisch musste wirklich alles Zinn als Oxydhydrat ausgefallen sein; da aber die Luft direkt über den Diffuseuren thatsächlich etwas kohlensäurereicher ist, wie Gasanalysen beweisen, müssen Spuren von Kohlensäure entwichen sein, und es ist ja auch selbstverständlich, dass selbst unter den besten Verhältnissen, speziell beim Nahen des Sättigungspunktes, etwas Kohlensäure entweicht, da diesenfalls die Absorption am schwierigsten ist. Dadurch beweist sich auch die Vermutung, dass die Ausfällung des Zinnoxydhydrats nicht proportional mit der Bildung von Natriumkarbonat in der Hitze vor sich geht, sondern dass offenbar erst eine Verzögerung, dann, ähnlich wie bei Krystallisationserscheinungen in gesättigten Lösungen, plötzlich eine beschleunigte Ausfällung eintritt, die sich dann wieder abschwächt; jedenfalls aber ist noch vor totaler Sättigung mit Kohlensäure die Niederschlagung so gut wie beendet. Es wäre wert und interessant, diese Erscheinungen näher zu studieren. Ich verweise übrigens auch auf Auslassungen meinerseits an anderen Orten. Diese Erscheinung erklärt daher auch, dass fast stets theoretische Ausbeute besteht. Ausnahmen kommen auch hier vor, haben aber ihren Grund in der Regel in Betriebsstörungen. Selbst dann waren nur etwa 5 bis 7 % überschüssiger Kohlensäure erforderlich. Bei Unregelmässigkeiten in der Regeneration kann man sich ja durch Anstellen weiterer Gasbomben leicht helfen. Die Zeitdauer der Sättigung der Lauge ist in erster Linie eine Funktion der Stärke des Kohlensäure-

stromes. Für obige Verhältnisse sind etwa acht bis elf Stunden zweckmässig. Durch die Ventile an den Kohlesäureflaschen hat man die Regelung der Stärke des Gasstromes in der Hand. Man öffnet sie zuerst nur äusserst gering und hilft dann ab und zu nach, da mit der Entfernung der Druck geringer wird. Diese Bomben ermöglichen es sehr bequem, das Entweichen der Kohlensäure nach Wunsch und Bedarf zu regulieren. Zuletzt dreht man die Ventile ganz auf und lässt die Flasche ruhig auslaufen. Zu oben erwähnten Zinnoxydhydratfällungen möchte ich noch bemerken, dass die Erscheinungen der erst verzögerten, dann beschleunigten Ausfällung schon mit dem blossen Auge sowohl in grossen wie in kleinen Versuchen beobachtet werden können. Endlich ist es nicht angängig, die Kohlensäuremenge unter Zuhilfenahme ihres spezifischen Gewichtes zu berechnen, man würde eine Differenz von etwa 21 % CO_2 erhalten. Steht die Anlage frei, so erleidet man grosse Wärmeverluste, auch ist im Winter die Entleerung der Bomben viel unregelmässiger und langsamer als im Sommer.

Nach beendeter Fällung trennt man das Zinnoxydhydrat in geeigneter Weise von der überstehenden Sodalauge. Die Menge des Niederschlages ist auch im voraus berechenbar; er kann nachgewogen werden. Das Resultat bestätigt in der Regel fast 100%, also quantitative Ausbeute.

In obigem Falle müssen z. B. 3,5 cbm $\times$ 1,1224 $\times$ 2,64 %/g = ca. 104 kg Zinnoxyd als SnO_2 gewonnen werden, entsp. ca. 82 kg met. Sn. Bei 300 Arbeitstagen würden bei derselben konstanten Laugenzusammensetzung und täglicher Regeneration von 3,5 cbm also pro Jahr allein 24600 kg Zinn, entspr. ca. 56580 Mk., gewonnen werden[1])!! Das ist ganz enorm, und der Gewinn vergrössert sich noch mehr, wenn man bedenkt, dass das Zinn als Oxydhydrat ca. 33% wertvoller ist, so dass, reines Präparat vorausgesetzt, der Bruttogewinn etwa 75000 Mk. beträgt[2]). Mit anderen Worten, etwa 9% des elektrolytisch gewonnenen und abgeschiedenen Zinns gehen als Stannat in Lösung.

Das Filtrat, welches bei dem soeben beschriebenen Verfahren erhalten wurde, kann möglichst noch heiss zur weiteren Behandlung mit Kalk genommen werden. Mit für die Praxis vollständig hinreichender Genauigkeit kann das Filtrat als nunmehr fast reine Sodalauge direkt gespindelt und aus den bekannten Tabellen der Gehalt an Na_2CO_3 ersehen werden. Zu letzterem Werte kommt man auch durch Addieren der verbrauchten Kohlensäuremengen beim Einleiten sowie des durch Analyse bekannten, bereits an CO_2 gebundenen Natrons. Da der gebrannte Kalk aber weder reines CaO ist und die in der Lauge vorhandenen Lacke, Seifen u. s. w. das spezifische Gewicht teilweise verringern, so ist es angebracht, ca. 10 bis 12% überschüssigen Kalks zuzugeben. Der weitere Verlauf des Prozesses ist bekannt. Die resultierende, je nach dem Grad der Kaustifikation noch mehr oder weniger sodahaltige Lösung geht als Elektrolyt in den Betrieb zurück. Auf alle bei dieser Regeneration in der Praxis zu Tage tretenden Einzelheiten und zu beobachtenden Verhältnisse einzugehen, ist unmöglich. Zweckmässig und eine grosse Erleichterung, besonders für den Betriebschemiker, ist es, sich für alle in Frage kommenden Elektrolytzusammensetzungen die zur Regeneration erforderlichen Mengen an CO_2, CaO u. s. w., sowie die Stärken der entsprechenden resultierenden Laugen tabellarisch zusammenzustellen. Erleichterungen bei der Behandlung und Berechnung findet man durch die Beobachtung, dass Lauge, die mit Kohlensäure gesättigt ist, etwa 3,5° Bé. leichter ist bei 60° Cé., denn die betreffende bei 17,5° Cé., ferner, dass letztere wieder ca. 1° Bé. schwerer ist als die kaustifizierte bei 17,5° Cé., oder diese 2,5° Bé. schwerer als die entsprechende Sodalösung bei 60° Cé. Ferner ist gewöhnliche Betriebslauge bei den Temperaturen 17,5° bis 60° Cé. i. M. 3,75 bis 4° Bé. schwerer als dieselbe nach Behandlung mit CO_2 bei den entsprechenden Temperaturen u. s. w. Diese Beobachtungen sind empirisch praktische; sie können wegen der Verschiedenheit der noch gelösten Salze nicht genau mit den bekannten spez. Gewichtstabellen übereinstimmen. Der Verlust dieses Teiles des Betriebes besteht eben darin, dass

1) 100 kg Sn = 230 Mk. laut Preisnotierung Anfang 1902. Die Summe würde laut der von Anfang Mai 1902 = ca. 64000 Mk. betragen, wobei 1 Ton = 130 Pfd. Sterling.

2) Resp. ca. 85000 Mk.

man Lauge erneuern muss, die noch lebenskräftig ist. Ein Elektrolyt mit $38\,\%\,v$ freien und $27\,\%\,v$ kohlensauren und $10,8\,\%\,v$ zinnsauren Natrons, d. h. Na_2O an CO_2 und SnO_2 gebunden, bei ca. $76\,\%\,v$ Gesamtnatron, bedurfte noch lange nicht der Regeneration, da aber die sämtliche Lauge homogen ist und sich ziemlich gleichmässig jeden Augenblick verschlechtert, müssen eben selbst Particen neu behandelt werden, die noch nicht erschöpft sind, um als noch wirksamerer Elektrolyt sich mit dem an Natriumkarbonat immer mehr anreichernden wieder zu einer Lauge normaler, konstanter Zusammensetzung auszugleichen. Berücksichtigt man nun, dass die durch Analyse oben gekennzeichnete Lauge ca. 433 kg Na_2CO_3, und zwar 255,2 kg entsprechend dem freien Natron, 72,5 kg für das zinnsaure Natron und 106 kg als schon vorhanden, in 3,5 cbm enthält, dass hierzu nach $CaCO_3 : Na_2CO_3 = 100 : 106$, ca. 433 kg gebrannter Kalk, $+ 11\,\% = 480$ kg erforderlich sind, welche etwa 9 Mk. kosten, und 148 kg Kohlensäure etwa 44,4 Mk., so ergäbe das ausser Dampf, Arbeiterlohn für einen Mann, Amortisation u. s. w. für die chemischen Agentien 53,4 Mk. Dem gegenüber stehen 104 kg SnO_2 $= 82$ kg $Sn =$ mindestens 190 Mk.[1]). Da aber Ausgabe für Reparaturen, Dampf, Lohn u. s. w. pro Tag für diese kleine Anlage bei täglicher Verarbeitung von 3,5 cbm nur geringe sind, so ergiebt sich bei der Regeneration ein sehr hoher Reingewinn. Anderseits ist zu ersehen, dass die Kosten der Regeneration an und für sich recht bedeutende sind und bei scharfer Kontrolle hier leicht viel zu ersparen ist. So lassen sich allein durch eigene Darstellung von $NaOH$ etwa 1200 Mk. bei 9000 t-Betrieb gewinnen, anstatt dass man konzentrierte käufliche Lauge oder kaustische Soda verwendet. Der absolute Reingewinn beträgt für vorliegende Verhältnisse etwa noch 7250 Mk. pro Jahr. Man erzielt also mit der Regeneration doppelte Erfolge. Der Gewinn, pro Woche berechnet, betrüge 144 Mk., d. h. bei dreimaliger Regeneration für je eine solche 48 Mk. Mithin blieben 190 Mk. — (48 + 53,4 Mk.) = ca. 88 Mk. an Frachten, Dampf, Löhnen, Amortisation u. s. w. pro zwei Tage, oder 44 Mk. für einen Tag der Regeneration insgesamt. Man ersieht, dass obige Summe von 7200 Mk. entschieden zu niedrig angenommen wurde. Ich that dies absichtlich, da hier eine pessimistische Auffassung besser ist als das Gegenteil. Hierbei ist noch nicht mal berücksichtigt, dass dem Zinn als Oxydhydrat ein viel grösserer Wert zusteht, als dem metallischen. Die Stromausbeute, welche nur etwa $60\,\%$ beträgt, sollte ihr Defizit zum Teil hier bei der Regeneration zu decken suchen, indem sie nicht auf elektrische Pferdekräfte als Einheit der Stromquelle zurückzurechnen ist, sondern dass der Gesamtgewinn an Zinn auf den Kraftverbrauch und den der Kohlen, oder in Kalorien ausgedrückt, reduziert wird. Dann gestaltet sich das Bild ganz anders. Die elektrische Energie geht ja nicht nur auf Kosten der Zersetzung des Elektrolyten in einfacher oder kombinierter Form, woraus allein schon sich verschiedene Werte der Stromausbeute ergeben, und da nun einmal Zinn als Stannat in Lösung verbleibt, so muss diese vorübergehend verloren gegangene, als Stannat gebundene Energie zu der für den Dampfverbrauch und die Ausfällung des Oxydes mit Kohlensäure unter Bildung von Na_2CO_3 berechneten erforderlichen Menge addiert, die Zinnoxydmenge bestimmt und nun erst der Prozentsatz der Ausbeute abgeleitet werden. Die auf beiden Wegen gewonnene Metallmenge wird der gesamten verwendeten elektrischen, chemischen und thermischen Energie entsprechen. Man muss u. a. auch die Stromausbeuten bei höherer Temperatur in Relation mit den durch Verdampfen und Wärmeausstrahlung verloren gegangenen Energiemengen bringen. Hierbei machen sich Rechnungen allerdings nicht einfacher Natur erforderlich. Aber erst so gelangt man zu einem wahren und gerechten Bild. Die Stromausbeute auf verbrauchte Energie allein zu beziehen, erscheint weder gerechtfertigt, noch kann sie bei der Art und Temperatur des Elektrolyten, sowie dessen beliebig möglicher Behandlungsweise konstant sein. Die Praxis spricht am besten dafür. Die Kaustifikation ist von diesen Betrachtungen nicht betroffen. Die Betriebslauge enthält nun je nach der Zeitdauer der Benutzung und ihrer Zusammensetzung mehr oder mindere Mengen von Blei und Eisen als Plumbat, Ferrat und Ferrit gelöst. Auf die Abhängigkeit dieser

1) Bei 1 Ton = 115 Pfd. Sterl.

Bestandteile von der Wahl des Elektrolyten will ich nicht näher eingehen, es ist sowohl von anderen Seiten darüber geschrieben worden, als auch habe ich mich betreffs dieser Verhältnisse an anderen Orten ausgesprochen. Es ist klar, dass Chlorionen im Elektrolyt die Oxydation des Eisens beschleunigen und mithin in Gegenwart von Chloralkalien neben direkter Bildung von Eisensalzen, Ausscheidung von Hydroxyd noch weitere Entstehung von eisensaurem Alkali bewirken müssen. Dasselbe gilt für die Bleisäure. Je grösser aber auf die eine oder andere Art der Gehalt in der oder jener Form wird, um so minderwertiger wird der Elektrolyt und das ausgeschiedene Zinn. Bei der oben beschriebenen Regeneration ist nun, wenn die Lauge stark mit eisen- und bleisauren Salzen verunreinigt ist, besonders darauf Rücksicht zu nehmen. An die Bleisäure scheint überhaupt recht wenig gedacht zu werden. Ist es schon an sich möglich, dass die rotbraune Farbe der alkalischen Lösung durch Na_2FeO_4 teilweise bedingt wird, so erklärt sich auch teilweise die Entfärbung der Lauge, wenn man diese längere Zeit elektrolytisch behandelt, und schneller schreitet dieses Lichtwerden der Lauge in doppelter Hinsicht vor, wird sie in Gegenwart von Chloralkalien entelektrolysiert. In der Lösung werden neben Ferraten auch Ferrite auftreten. Ob hierbei Stannite, resp. Stannostannate und Zinnoxydulstannate: Na_2SnO_2, $Na_2Sn_2O_4 = NaSnO_2$, und $Na_2Sn_2O_3$, resp. $Na_2SnO_2 \cdot SnO = Na_2O \cdot 2\,SnO$ entstehen, ist wahrscheinlich, ich kann es aber erst nach eingehenderem Studium genau sagen. Ebenso sind spezielle Untersuchungen noch darüber erforderlich, in welchem Verhältnis Ferrat und Ferrit absolut und gegeneinander vorhanden sind. Die Gegenwart des ersteren kann leicht durch Chlorbaryum als ziemlich beständiges Baryumferrat $BaFeO_4$ erwiesen werden. Jedenfalls ist es sicher, dass zunächst Ferrat entsteht, dass dieses qualitativ wie quantitativ eine grössere Rolle denn das Ferrit spielt und ihm daher auch bei der Erneuerung des Elektrolyten eine ganz besondere Aufmerksamkeit zu widmen ist. Aehnliches gilt für das bleisaure Natron $Na_2PbO_3 = Na_2O \cdot O \cdot PbO$. Dieses ist neben $Pb(ONa)_2 = Na_2PbO_2$, resp. $Na_2O \cdot PbO$ im Elektrolyt gelöst enthalten. Bei der Metallabscheidung, besonders bei schwachen Strömen, kann sich die Bleisäure $H_2PbO_3 = PbO(OH)_2$ am positiven Pole blauschwarz ausscheiden, worauf nach $H_2PbO_3 + 2\,NaOH = Na_2PbO_3 + 2\,H_2O$ wieder Lösung stattfindet. Das metallische Blei als Schwamm geht natürlich mit dem Zinn an den negativen Pol. Es zeigt sich also, dass auch für das Blei eine grosse Menge elektrischer und thermischer Energie verloren geht, und zwar in mehrfacher Hinsicht, wie aus vorstehendem hervorgeht. Klares Licht und genaue, den praktischen Verhältnissen entsprechende Berechnungen aufzustellen ist wegen der sauren und basischen Eigenschaften der fraglichen Metalle im Oxydul- oder im Oxydzustand ziemlich schwierig. Ich will hier noch bemerken, dass die Stromausbeute im hohen Grade von der Stromdichte abhängig ist. Die Verhältnisse werden mit wachsender Zahl der Verunreinigungen komplizierter[1]).

Nun ist in dieser Zeitschrift an früherer Stelle zu lesen, dass die chemische oder rein elektrolytische Aufarbeitung solcher stark eisenhaltiger Laugen äusserst schwierig sei. Hierzu bemerke ich, dass dies selbst in kombinierter Form **nicht** der Fall ist, noch weniger, wenn der Elektrolyt frei von Chloralkalien ist. Auf die rein chemische und rein elektrolytische Aufarbeitung solcher Laugen bin ich oben schon teilweise eingegangen; ich möchte nur hinzufügen, dass letztere unökonomisch, zeitraubend und unvollständig ist, noch mehr bei Gegenwart von Chloriden. Da bei der Behandlung des Elektrolyten mit Kohlensäure das ganze Alkali an diese gebunden wird, so müssen alle Basen, deren Oxyde mit saurem Charakter vorhanden und mit Natron vereinigt sind, ausgefällt werden, zudem die stärkere Kohlensäure die schwächere Eisen- und Bleisäure zurückdrängen wird. Daher wird nicht nur, sondern es fallen thatsächlich Blei und Eisen mit aus — diese spielen von allen Verunreinigungen die Hauptrolle; die anderen Fremdmetalle gehen entweder nicht in alkalische Lösung, oder werden bei der Elektrolyse glatt abgeschieden, oder sind überhaupt nur in Ausnahmefällen und nur in Spuren vorhanden — und zwar eher und relativ stärker als Zinnsäure. Ihre Fällung ist quantitativ schon

1) Zeitschrift für Elektrochemie **8**, 34 (1902).

beendet, wenn für das Zinn noch lange nicht daran zu denken ist. Meine Beoachtungen gelten für heisse Lösungen. Die Fällung ist um so vollkommener, je weniger freie Kohlensäure nach Beendung des Einleitens und nochmaligem Aufkochen nicht mehr vorhanden ist. Eisen und Blei fallen zur Hauptsache als weisse Karbonate, resp. basische Salze von wechselnder Zusammmensetzung je nach der Temperatur und Konzentration. Die Fällung und Ausscheidung geht rapide vor sich, und das in grösserer Menge ausfallende spezifisch schwere Zinnoxydhydrat reisst die Karbonate, vermischt mit Hydroxyden, aufs feinste verteilt sofort mit nieder. Betriebe, welche mit chloralkalienfreien Elektrolyten arbeiten, erhalten ein Zinnoxydhydrat, welches, von der Lauge stammend, nur wenig Eisen und Blei, wenn auch immerhin in nachweis- und bestimmbarer Menge, enthält; es ist aber nach gewisser Behandlung direkt als feinstes Oxyd für die Keramik u. s. w. verwendbar, vorausgesetzt, dass die Regenerationsanlage dementsprechend sauber und vollkommen eingerichtet ist und betrieben wird. Aber für einen chloridhaltigen, und damit mehr oder minder verunreinigten, stets jedoch eisen- und bleireicheren Elektrolyten liegen ganz andere Verhältnisse vor. Fällt man hier mit Kohlensäure, so werden auch neben Zinn Eisen und Blei fallen, aber schon in derartiger Menge, dass selbst bei folgender Nachbehandlung des unreinen Zinnoxydhydrates zwecks Raffination ein für feine keramische Zwecke nicht verwertbares Präparat erhalten wird. Damit geht ein grosser Teil seines Wertes, mindestens 30 bis 35%, verloren. Seine beste Verwendung ist dann noch Verhüttung zu metallischem Zinn. Wenn aber eine solche erforderlich ist, dann bedarf der ganze Regenerationsprozess nicht der peinlichen und sauberen Ausführung, und statt der kostspieligen komprimierten Kohlensäure kann billige in Form von Rauch- und Abgasen genommen werden. Mechanische Verunreinigungen werden ja so wie so durch Filtration unter Resultierung einer klaren Lauge mit den Niederschlägen zurückgehalten. Auf diese Weise gestaltet sich der Prozess wieder rentabler. Dass die Regeneration aber glänzend reüssiert, hatte ich zahlenmässig nachgewiesen. Selbst wenn man auf Kosten der Verhüttung inkl. Verluste als Maximum noch 15% vom Metallwert schreibt, bleibt immer ein Reingewinn. Neben diesem noch ein regenerierter Elektrolyt, das ist sehr vorteilhaft, und mehr kann in der Praxis nicht verlangt werden. Mit anderen Worten: „Selbst die zur Entzinnung von Weissblechabfällen benutzten abgebrauchten, stark eisen- **und** bleihaltigen, akalischen Elektrolyte **mit hohem Kochsalzzusatz** können rein chemisch leicht, absolut vollständig, schnell und rentabel unter Gewinnung sehr wertvollen, allerdings unreinen Zinnoxydhydrates regenerativ verarbeitet werden.“ Ob dies praktisch für erwähnte letztere Fälle schon gemacht wird, ist mir unbekannt; ebenso, ob dieser Weg bereits irgendwo vorgeschlagen wurde.

Unter den oben beschriebenen Verhältnissen ist es auch nicht angebracht — beträgt doch der Reingewinn mindestens 100% — die zinn-, blei- und eisenhaltige Lauge direkt mit Kalk zu kochen oder Kalksalzlösungen zu behandeln. Selbst stark verunreinigtes Zinnoxydhydrat kann bei der Verhüttung direkt zum Zinnschwamm gegeben werden, denn dieser enthält so wie so Eisen, Blei u. s. w. Bei der Anwendung von Kalk würde zwar auch Regeneration von freiem Alkali und ein gemischter Niederschlag von Zinnsäurehydrat, Calciumstannat und Kalkbrei neben kohlensaurem Kalk entstehen, aber dieser Schlamm ist schwieriger und kostspieliger verhüttbar und zweckmässig nur als Zusatz bei Zinnschwammschmelze und Zinnoxydreduktion verwendbar.

Alles in allem geht aber hervor, dass die Aufarbeitung nach Belieben abgenutzter Elektrolyten jederzeit und unabhängig vom Betrieb der Entzinnung vorgenommen werden kann. Es stehen der Wahl der Laugenzusammensetzung also keinerlei Hindernisse entgegen. Schliesslich sei noch bemerkt, dass selbst nach der Behandlung der ursprünglichen oder mit Kohlensäure gesättigten alkalischen Lösung mit Kalk die rotbraune Farbe in kaum geschwächter Stärke fortbesteht, dass also diese nicht allein auf Gegenwart von Ferraten, sondern Lacken, Farbstoffen u. s. w. zurückzuführen ist. Wie schon angedeutet, ist die Regenerationsanlage getrennt von der Entzinnungsanstalt zu er-

richten, nur durch Rohre mit dieser zwecks Ab- und Zuleitung von Elektrolyt verbunden. Die Anlage ist also vollständig in jeder Beziehung unabhängig vom Hauptbetrieb; sie arbeitet nur, wenn erforderlich, wofür am besten die Analyse Aufschluss giebt. Was letztere betrifft, so bemerke ich noch, dass es für solche Betriebe, die kontinuierliche gleichmässige Erneuerung des Elektrolyten aufweisen, vollständig genügend ist, wenn Gesamtnatron als Summe der analytisch ermittelten Werte für freies, an CO_2 und SnO_2 gebundenes Natron hingestellt wird. Bei Laugen, die Alkalichlorid enthalten und zur Elektrolyse gedient haben, ist dies aber nicht angängig. Hier ist sowohl auf das Natron als Base des Chlornatriums, als auch auf das als Radikal der eisen- und bleisauren Salze, in wissenschaftlichen und genauen Fällen beidemals auch auf das der fett- und harzsauren Verbindungen u. s. w., Rücksicht zu nehmen.

Der Gehalt des Elektrolyten an Stannat, welcher theoretisch eigentlich nur innerhalb gewisser und enger Schranken variieren sollte, ist praktisch von mehreren Faktoren abhängig: Zusammensetzung, Konzentration, Gehalt an freiem Alkali, Stromstärke, Art und Zeitdauer der Regeneration, Temperatur, Habitus des abgeschiedenen Zinns, Wahl und Einrichtung der Zellen und Bewegung des Elektrolyten. Letztere und die schwammige, stark voluminöse, lockere Beschaffenheit des Metalles, so dass es in diesem Zustande oft auf der Lauge schwimmt, seine Berührung mit Luft, dazu in Gegenwart von Alkali und höherer Temperatur, und das Loslösen von der Kathode müssen ja das Wachstum des Stannates als neben der elektrolytischen Oxydation befördern. Natürlich wirkt dieser Umstand neben anderen auf die Rentabilitätsberechnung, auf die der Stromausbeute u. s. w. höchst nachteilig ein. Ist doch nicht nur die Menge elektrischer Energie verloren gegangen, welche das dem neu gelösten Stannat entsprechende metallische Zinnquantum erst abscheiden musste, sondern auch die Kosten für dessen Abscheidung als Oxydhydrat mit Kohlensäure u. s. w. oder Aufarbeitung mit unlöslichen Elektroden. Dieser Umstand scheint bei Kalkulationen wiederholt übersehen worden zu sein. Käme es darauf an, überhaupt nur die Wahl zwischen Fällung oder Entelektrolisierung zwecks Zinnwiedergewinnung zu treffen, so wäre letztere trotz der vorliegenden ungünstigen Verhältnisse immer noch der rein chemischen Behandlung vorzuziehen, da dass Metall in einem Zustande gewonnen wird, das sich leichter, billiger und einfacher mit der zur Hauptsache metallschwammförmig abgeschiedenen Menge zu kompaktem Elektrolytzinn verarbeiten lässt. Endlich muss von Zeit zu Zeit auch auf Entfernung der Harze, Lacke und Fette aus dem längere Zeit in Gebrauch gewesenen Elektrolyten Rücksicht genommen werden. Sie sind fast durchweg als Seifen vorhanden. Ich erwähnte schon, dass ein Teil bei der Elektrolyse selbst zersetzt und unschädlich gemacht wird. Aber die Zunahme beim kontinuierlichen Betrieb überwiegt diese Abnahme. Nun tritt schon bei Abkühlung der Lauge auf 10^0 Cé. bedeutende, teils flockige, teils krystallinische Ausscheidung der fett- und harzsauren Verbindungen ein. Durch weitere Abkühlung in der Ruhe, sei es bei winterlicher Temperatur oder auf künstlichem Wege, kann man, ohne allerdings ein quantitatives Resultat zu erzielen und der Lauge vollständig oder auch nur zum grössten Teil die rote Farbe genommen zu haben, ein Beweis, dass diese zumeist von Farbstoffen, Lacken u. s. w. herrührt, etwa $^2/_3 = 66\,^0/_0$ entfernen. Weitere Abkühlung als -5^0 erzielt nichts. Eine Abscheidung mit Säuren im grossen ist natürlich aus den verschiedensten Gründen ausgeschlossen; sie ist überhaupt weder eilig noch wichtig und besondere auffällige Nachteile konnten selbst bis zu 0,6 $^0/g$ nicht wahrgenommen werden. Immerhin muss doch schliesslich auf ihre Entfernung in grösseren Perioden Rücksicht genommen werden, wozu man ohne grössere Unkosten die fragliche Operation jeweils im Winter in separaten Gefässen in Ruhe vornehmen kann. Es sei noch erwähnt, dass mit Kohlensäure gesättigte Lauge die obigen Abscheidungen schwerer bei Abkühlung gab, dass Zusatz sehr starker Natronlauge sie aber beschleunigte. Ueberhaupt ist die Abscheidung von Zeit, Temperatur und Konzentration abhängig. Kalkzusatz ist ohne besonderen Einfluss.

Der Elektrolyt wird auf einfachste Weise gleichmässig in Bewegung gehalten, indem von den beiden erwähnten Sammelbassins je eins sich über und eins unter den gleich

hoch angelegten 56 Zellen — für etwa 9000 Tonnen Weissblechabfallverarbeitung berechnet — befindet. Alle Zellen haben besondere regulierbare Zu- und Abflüsse, die je in ein stärkeres Rohr münden, welches vom oberen Sammelbassin kommt, resp. nach dem unteren führt. Eine Pumpe befördert die Lauge von letzterem in ersteres. Da beide Gefässe bei etwa 24 cbm Inhalt etwa beständig halb gefüllt sein sollen, jede Zelle zweckmässig etwa 3 cbm fasst, so ergiebt das ein Elektrolytquantum von etwa 190 bis 195 cbm. Durch erwähnte lebhafte Bewegung und Beförderung der Lauge bleibt diese in einem vorzüglichen gleichmässigen gemischten Zustand, der für alle Stromverhältnisse Metallabscheidung, Regeneration, Berechnungen u. s. w. höchst vorteilhaft wirkt. Insbesondere können ohne Einfluss und Nachteile beliebige Mengen des Elektrolyten abgezogen werden, zum andern wird in kürzester Zeit frische oder erneuerte Alkalilösung gleichmässig in die einzelnen Zellen verteilt. Erwähnte Cirkulation der Lauge ist einem Kreislauf mit Ueberläufen von Bad zu Bad ganz entschieden überlegen, Im ganzen verdampfen etwa in 24 Stunden 10 cbm inkl. mechanischer Verluste.

Jeder elektrochemische Betrieb bringt nämlich mechanische Verluste des Elektrolyten mit sich, die insbesondere von der Natur und Behandlung des Rohmaterials abhängig sind. Nach meinen Berechnungen stellt sich das Manko per Tonne Weissblechabfall in einem Jahr etwa auf $^1/_3$ Mk. oder bei 9000 Tonnen = etwa 3000 Mk., nur für den Natronverlust geltend. Hierbei ist berücksichtigt, dass der Ersatz an Natron sowohl aus eigner Kaustifikation, wie auch aus Zusatz von hochkonzentrierter $NaOH$-Lauge sich zusammensetzt. Natürlich gelten gemachte Angaben nicht absolut überall. Sie bilden einen Durchschnittswert für normale Verhältnisse. Obige Zahl erscheint bei dem ersten Blick ziemlich hoch; berücksichtigt man aber die Alkalimengen, welche stets bei der Kaustifikation im Kalkschlamm zurückbleiben und durch Absaugen und Auswaschen nie absolut entfernt werden können, so ist die Höhe des Verlustes ganz erklärlich; letzterer ist um so grösser, je primitiver und mangelhafter die Kaustifikationsanlage und je weniger der Prozess der chemischen Kontrolle unterliegt. Bei einfacher Filtration und Auswaschung, soweit es der kontinuierliche Betrieb gestattet, können in 50 Arbeitswochen leicht 6000 Mk., bei Nutsche und Auswaschen unter Druck immer noch 1000 Mk Verlust resultieren. Dazu kommen Unkosten für Abfuhr, Lagerung des Kalkschlammes u. s. w. Sicher liegt hier die Hauptursache der mechanischen Natronverluste. Dass die entzinnten Weissblechabfälle nach elektrochemischer Behandlung abgespült werden, braucht wohl nicht erst erwähnt zu werden. Musterbetriebe müssen diese zeitraubende Operation schon aus finanziellen Gründen sich unbedingt mit zu einer ersten Pflicht machen. Die Verluste gehen, speziell wegen des Zinns im Elektrolyt, sonst ins Mehrfache und Unglaubliche. Insbesondere ist darauf bei weissblechbüchsenhaltigen Abfällen scharf zu achten, da mit diesen der Elektrolyt in grossen Mengen verloren gehen kann. Bei obigen Angaben liegt die Berechnung von 1 kg Na_2O = i. M. 21 Pfg. — aus kalzinierter Soda und Kalk oder als Lauge von 38° Bé. — zu Grunde. Mit dem Natron im Elektrolyten geht aber als wertvollerer Bestandteil das Zinn verloren. Beträgt z. B. der Gehalt des letzteren in der Lauge $2{,}362\,^0/_v = 2{,}64\,^0/_g$, so sind das bei 190 cbm für etwa 12600 Mk.[1]) Verlust pro Jahr. Das ist ganz enorm, aber leider wahr! Zu den Verlusten des Elektrolyten gehören, wenn z. B. das Gesamt-Na_2O $6{,}30\,^0/_v = 7{,}071\,^0/_g$ und der Zinngehalt $2{,}362\,^0/_v$ betragen, auch solche infolge Zinsverlustes: Bei 190 cbm und unter Zugrundelegung vorstehender Befunde und des spezifischen Gewichts 1,1224 berechnet sich allein der Gesamt-Natronwert der Lauge zu etwa 2822 Mk., d. h. pro Jahr bei konstanter Zusammensetzung etwa — 5 % Zinsfuss angenommen — etwa 141 Mk. Zinsverlust. Der Betrag an als Stannat gelöstem Zinn für erwähnte Verhältnisse entspricht berechnet etwa 11400 Mk., der Zinsverlust jährlich etwa 570 Mk., das gesammte Zinsdefizit für den Elektrolyt allein etwa 711 Mk., dazu 15600 Mk. für mechanischen Verlust an Natron und Zinn und äusserlichen Ursachen = **etwa 16300 Mk. Totalverlust** der Betriebslauge pro Jahr nur an Zins und mechanischen Abgängen für 9000 Tonnen

1) Nach Preisnotierung von Anfang 1902 etwa 13052 Mk.

Weissblechabfälle[1]). Auch diese Zahl ist nicht einwandfrei, giebt aber als Mittelwert ein gutes Bild von den Faktoren, welche die Rentabilität beeinflussen und als höchst wichtig bei der Kalkulation herangezogen werden müssen. Sie zeigt und beweist ferner, wie enorm wichtig es ist, den Gehalt an Stannat nicht zu hoch wachsen zu lassen und für regelmässige und gleichmässige Regeneration zu sorgen. Diese Verhältnisse scheinen aber in der Praxis nicht überall genügend beachtet zu werden! Ich betone ausdrücklich nochmals, dass obige Kalkulationen nicht durchgehend Anwendung finden und Geltung haben können. Denn der Elektrolyt schwankt überall in der Zusammensetzung, die mechanischen Verluste und die Spülvorrichtungen der entzinnten Abfälle sind auch nie gleiche. Aber so viel ist sicher, dass das Minus stets mindestens etwa 16000 Mk. pro Jahr für angegebene Verarbeitung betragen wird, denn ich habe sowohl meine Berechnungen auf Grund eines weniger konzentrierten Elektrolyten, nämlich mit 6,3 $^0/v$ statt 7,6 $^0/v$ Gesamtnatron an früherer Stelle, angestellt und vielfach wird sogar noch stärkerer Elektrolyt, bis um 50 $^0/_0$, vorgeschlagen, als auch ist bei den mechanischen Verlusten schon das Minimum angenommen worden, und endlich wird in der Praxis bei nicht kontinuierlich und gleichmässig regenerierter Lauge der Gehalt an als Stannat gelöstem Zinn meist mehr als 2,36 $^0/v$ = 2,64 $^0/g$ betragen. Dadurch kann sich die obige Zahl noch gewaltig zu ihren Ungunsten verschieben, sogar beinahe verdoppeln.

Bei der elektrolytischen Aufarbeitung mit unlöslichen Elektroden findet an beiden sehr lebhafte Gasentwicklung statt; sie ist aber verhältnismässig stark zeitraubend und trotz der Rückbildung freien Natrons bei Abscheidung ziemlich dichten kohärenten Zinnes überwiegt die Bildung des Karbonates. So ist nach etwa 24 Stunden eine deutliche, wenn auch schwache Abnahme der rotbraunen Farbe des Elektrolyten bemerkbar, ebenso eine solche nach dessen Behandlung mit Kohlensäure oder Kalk. Doch kann dieses Verhalten praktisch nicht verwendet werden. Ein einmal gefärbter Elektrolyt wird schwerlich total ohne Nachteil gebleicht werden können, hat auch keinen Zweck; nur werden die diversen Ausscheidungen und Niederschläge durch organische Substanz leicht verunreinigt.

[1]) Bei jetzigem hohen Zinnpreis ist der Verlust noch grösser.

V. Das Zinnoxydhydrat.

Ist das Zinnoxydhydrat nach dem Ausfällen aus dem Elektrolyten durch Kohlensäure möglichst sorgfältig alkali- und säurefrei ausgewaschen worden, so resultiert nach dem Trocknen ein schweres, schneeweisses, feinstkörniges Pulver. Ohne auf die Verunreinigung näher eingehen zu wollen, da diese von der Art der Regenerationsanlagen, den Waschprozessen und den verwendeten Chemikalien abhängig sind, ich mich ausserdem schon anderweitig ausführlich darüber ausgesprochen habe, ist es doch höchst interessant, etwas näher auf die Konstitution des Hydrates einzugehen. Sein Wert und Verhalten für keramische Zwecke resultiert vor allem aus seiner Reinheit, das Hydratwasser schadet kaum; ärgste Feinde sind Eisen und Blei, sowie organische Stoffe, endlich Alkali. Alle diese können bei unvollkommener Regeneration und Nachbehandlung besonders bei Verwendung kochsalzhaltiger Elektrolyten, vorhanden sein und nicht nur den Wert um etwa 30 $^0/_0$ herabsetzen, sondern den Verbrauch zu Email und anderen Zwecken überhaupt unmöglich machen. Daher möchte ich schon bei dieser Gelegenheit hervorheben, dass der Zusatz von Chlornatrium im Elektrolyt infolge seiner früher besprochenen Wirkungen im allgemeinen und besonderen weder gerechtfertigt oder unbedingt erforderlich erscheint, noch bringt er für die Praxis wirklich hervorragende und nachweisbare Vorteile; dagegen stösst man allerorts auf unangenehme Störungen, Verunreinigungen, Schäden und Nachteile, die klar auf das Vorhandensein von $NaCl$ zurückzuführen sind. Weder liegt für derartige gute Einflüsse, die wirklich diesem zuzuschreiben wären, in der Praxis ein Bedürfnis vor, noch sind thatsächlich durch Zusatz von Kochsalz irgend welche besonderen Verbesserungen und Erfolge zu erzielen. Mängel weist wohl das Stannatverfahren mehrfach auf, aber diese lassen sich nicht durch das nach Borchers unentbehrliche

Alkalichlorid beseitigen. Was damit höchstens erreicht werden kann, erzielt man, unabhängig und frei von allen Nachteilen, bei richtiger Behandlung mit reiner Natronlauge ebenso.

Bevor das Zinnhydrat handels- und versandfähig wird, muss es getrocknet und gemahlen werden. Ersteres muss sorgfältig geschehen, reduzierende Gase abgehalten und das Produkt wiederholt durchgeschaufelt werden, soll ein gleichmässiges Präparat resultieren. Das Zinnoxydhydrat besteht in reinstem Zustand aus Oxyd, chemisch gebundenem, Krystall- und mechanisch beigemengtem Wasser. In der Praxis wird, wenigstens in den mir bekannten Fällen, das Hydrat bei einer 50° Cé. sicher überschreitenden Temperatur getrocknet. Behandlung im Vakuum bei niederer Temperatur oder in Räumen mit Exhaustoren, welche angewärmte Luft durchsaugen, könnte nun verhindern, dass bei der Untersuchung des wie oben beschrieben üblich erhaltenen Präparates Beobachtungen gemacht werden, die ich mit erwähnen will. Den Gang der Analyse selbst beabsichtige ich nicht wiederzugeben. Bestimmt man bei dieser aber das mechanische Wasser durch Trocknen des nach oben gewonnenen Zinnoxydhydrates bei 100 bis 110° bis zur Konstanz, sodann das chemisch gebundene durch Glühen aus der Differenz, so erhält man absolut keine Werte, die mit dem analytisch ermittelten Zinngehalt sich in eine bestimmte Konstitutionsformel bringen lassen. Hierzu sei ausdrücklich noch bemerkt, dass das Präparat frei von Alkalikarbonat, Chlorid u. s. w. war, so dass weitere Glühverluste nicht entstehen und Differenzen teilweise erklärlicher gemacht werden konnten. Nach einer Reihe von Untersuchungen gelangte ich zu einem Resultat, das zu wissen für das auf dem Regenerationsweg des Elektrolyten erhaltene Zinnoxydhydrat hinreichend wichtig und interessant war, das sich aber auch bei dessen Behandlung durch künstliche Trocknung erfolgreich verwenden lässt. Zudem deckt es sich mit den hierüber spärlich vorhandenen Litteraturangaben vollständig. Aber auch für die Analyse und Beurteilung giebt es einen wertvollen Hinweis, indem es zeigt, wie man **hier** freies und Krystall-, resp. Hydratwasser bestimmt, wenn die gefundenen Werte wirklich solchen entsprechen sollen. Bezüglich der verschiedenen Zinnoxydhydrate verweise ich auf Dammer, Handbuch der anorg. Chemie 1894, 2, 1. Analysen verschiedenster Proben ergaben 4 bis 9% freies und 4 bis 8% gebundenes Wasser, i. M. etwa 5,7% und 6,3%, d. h. etwa 12% Gesamtwasser bei etwa 66% Sn = etwa 83,8% SnO_2. Für meine Untersuchungen stellte ich mir eine chemisch reine, konzentrierte Natriumstannatlösung her und fällte wie oben mit Kohlensäure das Zinnoxydhydrat. Letzteres wurde abfiltriert und absolut neutral ausgewaschen. Das erhaltene Präparat wurde, vor Verunreinigung geschützt, bei gewöhnlicher Temperatur bis staubförmig locker an der Luft getrocknet, innigst gemischt und nochmals durchgemahlen. Die Analyse einer Durchschnittsprobe ergab, i. M. =

8,13% freies Wasser.	Bei 105° konstant getrocknet.
7,91% chem. gebund. Wasser.	Geglüht. Differenz: Gesamtverlust minus freies Wasser.
66,11% Sn = 83,96% SnO_2.	Als Differenz von Glühverlust gegen 100%.
Spuren Alkali, Eisen, Blei.	
100,00%	

Auf Grund analoger anderer Untersuchungen war anzunehmen, dass bei dem Trocknen des untersuchten Präparates unter den obigen Verhältnissen noch keine Anhydrierung stattgefunden hat. Nach dem Befund aber ist es unmöglich, das Zinn, resp. Oxyd mit dem als chemisch gebunden ermittelten Wasser in eine bestimmte Formel, etwa $SnO_2 \cdot H_2O$, $SnO_2 \cdot 2\,H_2O$ u. s. w. zu bringen. Rechnet man nämlich die 7,91% Wasser auf $SnO_2 \cdot 2\,H_2O = Sn(OH)_4$ um, so ergäbe das bei 19,46% theoretischem Wassergehalt nur 7,91 + 32,07% $Sn(OH)_4$ = 39,98% $Sn(OH)_4$ = 32,07% SnO_2, und bei 10,69% theoretischem Wassergehalt für $SnO_2 \cdot H_2O$ = etwa 66,9% SnO_2 = 74,90% H_2SnO_3. Es ist ersichtlich, selbst wenn man noch für ein Oxydulhydrat $Sn(OH)_2 = H_2SnO_2$, das aber nicht existiert, die Berechnung anstellen würde, dass ein Resultat nicht erreichbar ist. Zum selbigen Ergebnisse käme man bei

Umrechnung der 7,91 % H_2O auf $H_2Sn_2O_3 = H_2O \cdot 2 SnO = Sn_2(OH)_2$. Mit anderen Worten: Die bei den verschiedenartigsten Untersuchungen übliche Wasserbestimmung durch Trocknen bei 100 bis 110° bis zur Gewichtskonstanz für freies und Glühen und Differenzberechnung für Krystall- und Hydratwasser ist bei gefälltem Zinnoxydhydrat nicht angängig. Das Glühen an und für sich hat andauernd und äusserst heftig zu erfolgen, da Zinnoxyd sehr hartnäckig Hydratwasser zurückhält. Da aber wegen der teilweisen Löslichkeit in Mineralsäuren angenommen werden muss, dass Metazinnsäure nicht, anderseits wegen der Unlöslichkeit in kohlensauren Alkalien, dass sie vorliegt, und da unbedingt das Oxyd zunächst als Hydrat ausfällt, so war es auch im Interesse der Analyse solcher Präparate erforderlich, den Fehler in der Wasserbestimmung zu ermitteln, um bei der Bewertung und Beurteilung richtige Angaben für Zinn als Oxyd, als Hydrat u. s. w. machen zu können, was für gefällte und durch Wärme getrocknete Zinnoxydhydrate bisher nicht möglich war. Der Fehler in der Wasserbestimmung muss noch um so grösser sein, als mit Recht und als höchstwahrscheinlich anzunehmen ist, dass das Oxydhydrat noch Krystallwasser enthält. Dieses kann nun vollständig, mehr oder weniger oder auch gar nicht bei 100 bis 110° sowie anderen Temperaturen abspaltbar sein. Irgend einen Fall in dem einen oder anderen Sinne selbst nur etwas als wahrscheinlicher zu halten, ist nicht berechtigt, da Zinnsäure einmal sehr leicht anhydrisiert, zum andern sehr hartnäckig leicht das letzte Hydratwasser zurückhält. Jedenfalls haben wir hier bei der Bestimmung des chemisch gebundenen Wassers mit der Möglichkeit des Vorhandenseins von Hydrat- **und** Krystallwasser zu rechnen; dazu kommt noch das des freien Wassers. Würde man von dem für letzteres ermittelten Werte einen Teil, das Ganze oder noch mehr zum chemisch gebundenen Wasser addieren, so wäre es wohl möglich, das Zinnoxyd auf ein Gemisch von Hydraten umzurechnen, z. B. 74,49 % H_2SnO_3, 19,34 % $Sn(OH)_4$ und 6,18 freies H_2O = 100,01 % u. s. w. Das ergäbe zusammen etwa 17,5 % Gesamtwasser. Gefunden wurden 16 %. Derartige Kombinationen, zumal unter Zuhilfenahme noch anderer Anhydrierungsprodukte, lassen sich eine ganze Reihe aufstellen. Für die wahre Zusammensetzung kommt man damit nicht zum Ziel. Ich führte nun folgende Bestimmungen aus: 3,0000 g des oben analysierten Präparates wurden getrocknet

	Stunden				Gesamtverlust
	2	bei	70° Cé.	u. ergaben	3,65 %
dann weitere	2	„	80°	„ „ „	5,98 „
„ „	2	„	90°	„ „ „	6,28 „
„ „	2	„	100°	„ „ „	6,59 „
„ „	2	„	120°	„ „ „	7,34 „
„ „	1	ebenf. b.	120°	„ „ „	8,43 „
„ „	2	bei	160°	„ „ „	10,55 „
„ „	2	wied. b.	160°	„ „ „	10,56 „

Es tritt also bei 160° Cé. nach längerem Trocknen Konstanz ein, aber der so ermittelte Wasserwert ist sicher nicht der dem freien Wasser, selbst inkl. eventuellen Krystallwassers, entsprechende. Weiter ergiebt sich, dass der nach langem Trocknen bei 100 bis 110° erhaltene obige Wert von 8,13 % in kürzerer Zeit hier erst bei 120° erreicht wurde, was auch die Unzulänglichkeit der bisherigen Wasserbestimmungen beweist. Da mit Berücksichtigung des für Zinn, resp. Oxyd SnO_2 ermittelten Wertes nicht 10,56 % freies und eventuell Krystallwasser, und nur 5,48 % chemisch gebundenes vorhanden sein können und das chemisch gebundene dann etwa 9 % betragen müsste — für den noch günstigsten Fall entsprechend $Sn(OH)_4$ berechnet — so folgt, dass durch Trocknen bei Temperaturen **über** 70° bis zur Konstanz **nie** das ungebundene Wasser im gefällten Zinnoxydhydrat bestimmt werden kann.

Ich trocknete nun eine neue Menge desselben Präparates bei 70° vier Stunden lang. In dieser Zeit war fast, in acht Stunden aber totale Konstanz mit 4,12 % H_2O-Abgabe erreicht. Dieser Wert hielt sich auch bei weiterem vierstündigen Trocknen bei derselben Temperatur. Mit anderen Worten: **Bei 70° findet scheinbar keine oder keine weitere Anhydrisierung statt und kann mit Anwendung dieser Temperatur das freie Wasser ermittelt werden.** Erhitzt man nur eine Stunde bei 80° Cé. weiter, verdampfen sofort schon weitere 2,22 % H_2O. Dieser Verlust entspricht bereits zumeist

nur chemisch gebundenem Wasser. Die Analyse des fraglichen Präparates wäre nunmehr:

4,12% freies Wasser,
11,92% chem. gebundenes Wasser
83,96% SnO_2.

Wiederholte Versuche bestätigten, dass Zinnoxydhydrat vollkommen erst nach viertelstündigem Glühen in der Gebläseflamme konstantes Gewicht gab und dass die Abnahme gegen fünf Minuten geglühtes noch **2,02** % betrug! Irgend eine Reduktion war ausgeschlossen, da sowohl die Leuchtgase abgehalten wurden als auch wiederholt Oxydation mit Salpetersäure stattgefunden hatte. Bei der Wasserbestimmung aus dem Glühverlust ist also unbedingt obige Zeit zu berücksichtigen. Eine direkte Ermittelung des Zinngehaltes durch Heparaufschluss nach Rose u. s. w. im ursprünglichen lufttrockenen Präparat ergab 81,90% SnO_2 = 64,49% Sn.

Mithin ist das **definitive** Ergebnis:

4,12% freies Wasser für 70° Cé.
13,94 „ chemisch gebundenes Wasser
81,90 „ SnO_2. Spuren Verunreinigungen.
99,96%

Rechnet man jetzt SnO_2 auf $H_2O \cdot SnO_2 = H_2SnO_3$ um, so ergiebt sich:

81,90% $SnO_2 \times 1,1197$ = 91,70% H_2SnO_3 —
81,90% SnO_2 = 9,80% H_2O.

Gefunden aber 13,94% H_2O.

Hieraus folgt, dass entweder die Abgabe des freien Wassers durch Trocknen bis 70° doch nicht einwandsfrei war, oder dass kein $SnO(OH)_2$ oder endlich letzteres neben anderen Hydraten vorliegt. Denn es ist sehr leicht möglich, dass doch schon vor 70° eine Anhydrierung eingetreten ist.

Ferner 81,90% $SnO_2 \times 1,24$ =
= 101,56% $Sn(OH)_4$
— 13,94% H_2O
87,62% SnO_2.

oder 101,56% $Sn(OH)_4$ — 81,90% SnO_2
= 19,66% H_2O.

Gefunden . . 13,94% H_2O.

Hieraus wieder folgt, dass unmöglich nur Metazinnsäure $Sn(OH)_4$ vorliegen kann, oder es hat schon Wasserabspaltung bis 70° stattgefunden, ja es folgert sogar, dass Anhydrisation schon beim Trocknen an der Luft stattgefunden haben muss, während freies Wasser vielleicht noch zugegen war, oder endlich das Präparat enthielt überhaupt kein freies Wasser mehr, und die Abspaltung beginnt schon bei gewöhnlicher Temperatur. Die hier vorliegenden Verhältnisse sind also komplizierter Natur.

Bei der Berechnung für H_2SnO_3 kann auch der Fall vorliegen, dass Krystall- noch neben Hydratwasser vorhanden war, obgleich nicht anzunehmen ist, dass ersteres 13,94 — 9,80 = 4,14% beträgt. Noch mannigfaltiger werden in jeder Beziehung die Verhältnisse, sowohl für die Analyse als auch bei den Versuchen, die Konstitution aus den chemischen Befunden herzuleiten, wenn man bedenkt, dass ein nur ungenügend ausgewaschenes und nicht sachgemäss nachbehandeltes Zinnoxydhydrat: Eisenoxydhydrat, Thonerdehydrat, kohlensaures Natron, Eisen- und Bleisalze, Chlornatrium, organische Substanz, Sand und Schmutz, Aetznatron u. s. w. enthalten kann, die alle bei verschiedener Trocken- und Glühtemperatur sowie Zeitdauer sich auch verschiedenartig verhalten werden, da sie meist in der einen oder anderen Richtung zersetzbar sind. Endlich werden die Verhältnisse bei ungenügender Fällung und Sättigung des Elektrolyten mit Kohlensäure noch weiter verwickelt. Es wird dann eine **einwandsfreie** Wiedergabe der Zusammensetzung eines solchen Präparates geradezu zur Unmöglichkeit, zum mindesten für den, der den Betrieb, die Lauge und die einzelnen Phasen der Gewinnung nicht näher kennt.

Schliesslich ist aber auch anzunehmen, dass vom freien etwas als Krystallwasser vorhanden ist und selbst bei längerem Trocknen bei 70° nicht abgegeben wird. In diesem Falle würde sich der Betrag des chemisch gebundenen Wassers verringern und der Befund dafür sprechen, dass das Zinn als $Sn(OH)_2$ ausgefällt wurde. Hierfür sprachen auch bei genauer Betrachtung der einzelnen Ergebnisse diese alle. Daraus würde folgen, dass der Vorgang bei der Regeneration des Elektrolyten allgemein noch

$Na_2SnO_3 + CO_2 + H_2O = H_2SnO_3 + Na_2CO_3$

verläuft, statt

$Na_2SnO_3 + CO_2 + 2H_2O = Sn(OH)_4 + Na_2CO_3$

Dies in rein chemischer Hinsicht. Welcherlei

physikalisch-chemische Verhältnisse und Vorgänge bei dieser Reaktion mitspielen, ist andrerorts eingehend beleuchtet worden. Für die Berechnung des Verbrauchs an Kohlensäure bei der Erneuerung der Lauge sind diese allerdings ohne grossen Einfluss.

Solange nicht erwiesen ist, wieviel der Gehalt an Krystallwasser vom gesamten beträgt, ob letzteres überhaupt vorhanden ist, kann der Punkt und die Temperatur auch nicht bestimmt werden, wann die Abspaltung und Abgabe von Hydratwasser beginnt. Für technisch getrocknetes Zinnoxydhydrat ist die einwandsfreie Zerlegung und Wiedergabe der verschiedenen Hydratstufen in Form von Analysenresultaten erst recht unmöglich. Selbst bei an der Luft getrocknetem Oxydhydrat ergab sich ja ein Gemisch von $SnO(OH)_2$ und wahrscheinlich $Sn(OH)_4$. Es ist nicht anzunehmen, dass eine Zersetzung des ausgefallenen Hydrates schon beim Auswaschen mit heissem Wasser oder überhitztem Wasserdampf statthatte. Man wird daher auf Grund der unter Beobachtung obiger Maassregeln erhaltenen analytischen Daten fraglichen Präparates allgemein nicht anders eine Begutachtung und Umrechnung vernehmen können, als dass man höchstens den Betrag an SnO_2 auf H_2SnO_3 umrechnet, ebenso auf H_4SnO_4, ihre Summe auf 100% proportional reduziert, daraus auf den Wassergehalt schliesst, diesen Wert in Relation zum wirklichen bringt und addiert. Differenz ist freies Wasser. So ist 81,90% SnO_2 = 91,70% H_2SnO_3 mit 9,80% H_2O und = 101,56% $Sn(OH)_4$ mit 19,66% H_2O = wirklich 4,64% H_2O als H_2SnO_3 und 9,31% H_4SnO_4 = etwa 45,5% H_2SnO_3 + 50,4% $Sn(OH)_4$ + 4,1% H_2O frei = 100%. Das Resultat dieser Berechnung ist eben, wie schon gesagt, **nicht** einwandsfrei; statt vom Oxyd, kann man auch vom gefundenen Wassergehalt ausgehen, diesen auf die Hydrate umrechnen, reduzieren, H_2SnO_3 und H_4SnO_4 in Relation bringen u. s. w. Man gelangt so zu anderen Resultaten, z. B. kann der Hauptteil auf H_2SnO_3 berechnet werden, der Rest auf Anhydrierprodukte von dieser; besser aber ist, man beschränkt sich auf einfache Wiedergabe der rein analytischen Werte für gefundenes freies, chemisch gebundenes Wasser, Zinnoxyd, Verunreinigung u. s. w. Solange nicht der Beginn der Wasserabspaltung bei einer festgelegten Temperatur einwandsfrei festgelegt ist, empfiehlt es sich, als eine solche für Ermittelung des freien Wassers 70° Cé. zu nehmen, deren Zweckmässigkeit meine Versuche beweisen.

Eine für alle Verhältnisse gültige anwendbare Konstitutionsformel giebt es hier nicht, solange das Präparat technisch getrocknet und obige Fragen nicht aufgeklärt sind. Bei der Analyse ist im Attest stets Trockentemperatur und Bestimmungsart des Gesamtwassers, resp. Hydratwassers, z. B. aus der Differenz gegen Glühverlust, anzugeben. Die Ermittelung des Zinngehalts hat direkt zu geschehen. Bezüglich der Anhydrisierung kommt man vielleicht zu positiven Ergebnissen, wenn man das frisch gefällte Präparat mit reinster ausgeglühter indifferenter Substanz mischt, im Verbrennungsrohr in Wasserstoff- oder Sauerstoffatmosphäre glüht und die Zunahme an Wasser in Vorlagen, Absorptionsröhrchen bestimmt u. s. w. oder aus dem Gewichtsverlust der restierenden Masse auf den Gehalt an Wasser und Sauerstoff, und mit letzterem auf Zinnoxyd schliesst. Endlich muss das Trocknen stufenweise von Zimmertemperatur aufwärts unter verschiedensten Druck- und Zusammensetzungsverhältnissen der Luft, von Gasen u. s. w. geschehen. Dann wird sicher Klarheit im quantitativen Verhalten, betreffend der Wasser-Abspaltung, den Eigenschaften, und der Zusammensetzung geschaffen werden. Leider gestattete es bisher mir meine Zeit nicht, derartigen Untersuchungen ausführlich näher zu treten Bevor ich dieses Kapitel verlasse, möchte ich noch erwähnen, dass die unter verschiedenen Verhältnissen, auch unter gleichen Bedingungen gefällten und technisch getrockneten Zinnoxydhydrate nie bezüglich ihres Zinn- und Wassergehaltes eine konstante Proportionalität zwischen H_2SnO_3 und H_4SnO_4 berechnen liessen. **Ich habe Präparate gehabt, bei denen sich fast theoretisch genau Zinnoxyd und gebundenes Wasser für H_2SnO_3 deckten!** Obiges Beispiel wurde aber hier gewählt, um möglichst die vielseitigen, sich hier geltend machenden Verhältnisse zu berühren. Ich brauche nicht nochmals das Facit aus meinen Angaben zu ziehen, deren wichtigstes wohl die Thatsachen sind, dass nicht nur, oder überhaupt nicht Meta-

zinnsäure ausfällt, sowie die Eigenschaft der Oxydhydrate, sich sehr leicht zu anhydrisieren. Dass Metazinnsäure schon im Vakuum bei **gewöhnlicher** Temperatur Wasser verliert und in H_2SnO_3 oder $(H_2SnO_3)_x$ übergeht, ist bekannt und bestätigt meine Beobachtungen. Ebenso wie die Metastannate geglüht sich in gewöhnliches Stannat und Zinnoxyd zersetzen, können H_4SnO_4, resp. die Polyzinnsäuren von komplizierter Zusammensetzung, die von der Konzentration der Stannatlösung und der Temperatur bei der Fällung, während die Metastannate selbst von der Konzentration der Alkalilösung und dem Verhältnis von Basis und Säure abhängig sind, zerfallen in z. B.:

$$\begin{aligned} H_2Sn_5O_{11} &= 4SnO_2 + H_2SnO_3 \\ &= 4SnO_2 + SnO_2 + H_2O \\ &= 5SnO_2 + H_2O; \text{ u. s. w.} \end{aligned}$$

Dass aber im Elektrolyt Zinn als zweibasisches Stannat Na_2SnO_3 vorhanden ist, beweisen auf verschiedenem Wege ausgeführte Analysen, die zu demselben Resultat führten. Und diese Zinnsäure soll nach verschiedenen Litteraturangaben in kohlensaurer Alkalilösung löslich sein, was, wie ich gezeigt und bewiesen habe, selbst im Grossbetrieb und ungetrocknet **nicht** der Fall ist. Wäre Metazinnsäure mit bei der Regeneration ausgefallen, so könnte bei der folgenden Behandlung mit Salzsäure und Wasser ein Teil sich lösen. Allerdings würde Zersetzung und Ausscheidung beim Kochen und weiterem Salzsäurezusatz statthaben. Bemerkt sei, dass $Sn(OH)_4$ bei 140° schon $H_6Sn_4O_{11}$, bei 150° konstant getrocknet $H_2Sn_2O_5$ entspricht; in vorliegendem Falle aber bei der Annahme, dass das Ausgangsprodukt H_2SnO_3 oder H_4SnO_4 oder beides zugleich in irgend welchem Verhältnis wäre, liessen sich aus den weiter vorn tabellarisch wiedergegebenen Trockenverlusten eine Reihe weiterer Anhydride berechnen, welche aufzuzählen aber wenig Interesse hat. Ich verweise hier speziell nochmals, was die Hydrate betrifft, auf Dammer, Handbuch der anorganischen Chemie.

Betreffs der Reinheit des nach oben erhaltenen Zinnoxydhydrats sei nur kurz erwähnt, dass sie im wesentlichen von der der Waschwässer und Salzsäure, von dem Grad und der Filtrationsart, der Lage und Einrichtung der ganzen betreffenden Anlage, von dem Maassstab der Auswaschung mit Wasser und Säure, der Temperatur, der Reinheit der Kohlensäure, dem Grad der Ausfällung des Oxydhydrats, der mechanischen Nachbehandlung beim Trocknen u. s. w. abhängig ist.

Ueber die einzelnen Operationen bei der Zinnoxydhydrat-Darstellung als Teil der Regeneration des Elektrolyten, sowie über das Verhalten reiner und unreiner solcher Präparate beim Glühen, die Ursachen der dabei auftretenden verschiedenen Erscheinungen, die Darstellung brauchbaren wasserfreien Zinnoxyds aus dem Hydrat, sowie über die möglichen Verunreinigungen der Qualität und Quantität nach habe ich an anderer Stelle berichtet, und muss darauf verwiesen werden.

(Schluss folgt.)

ÜBER ELEKTROLYTISCH ERZEUGTES SCHWEFELKUPFER.

Von *Josef Rieder*-Genf.

Bei Gelegenheit eines galvanoplastischen Versuches, bei welchem ich auf eine leitend gemachte Schwefelmatrize Kupfer niederzuschlagen versuchte, passierte mir folgendes:

Ich hing die Matrize abends als Kathode an einem Kupferdraht, welcher zugleich die Leitung vermittelte, in ein gewöhnliches saures Kupferbad und als ich am anderen Morgen nachsehen wollte, wie weit der Niederschlag gediehen sei, lag die Matrize am Boden des Gefässes. Der Kupferdraht hatte sich aufgelöst. Anfangs dachte ich, ich hätte aus Versehen verkehrt geschaltet, doch dies war nicht der Fall.

Als ich die Matrize aus dem Bade nahm, zeigte sich folgende auffallende Erscheinung. Von der Stelle ausgehend, wo der Kupferdraht befestigt war, hatte sich strahlenförmig verlaufend der Schwefel in eine blauschwarze Masse verwandelt. Die Erscheinung war mir vollkommen neu und unbegreiflich, und auch in der Litteratur konnte ich keine Anhaltspunkte finden.

Um mir Aufklärung zu schaffen, machte ich folgenden Versuch. Ich goss eine Schwefelsäule um einen Kupferstab in der Art, wie dies durch Fig. 132 IA dargestellt wird, wobei *k* das Kupfer und *s* den Schwefel darstellt, und brachte diese Vorrichtung in das Kupferbad als Kathode.

Der Schwefelkörper war diesmal nicht leitend gemacht.

Nach etwa 20 Stunden, wobei mit der bei galvanischen Kupfer-Niederschlägen gebräuchlichen Stromstärke gearbeitet wurde, zeigte die Vorrichtung die Form von Fig. 132 IB.

Der Kupferstab hatte an der Berührungsstelle seinen Durchmesser bedeutend verringert, während derjenige des Schwefels in der Nähe

Fig. 132.

des Kupfers vergrössert war. Es war wieder der blauschwarze Körper (*sk*) entstanden, der offenbar eine Verbindung von Kupfer und Schwefel darstellte.

Die Entstehung des Schwefelkupfers ist mit Volumenvergrösserung verbunden, weshalb es abspringt, wenn es eine bestimmte Stärke erreicht hat.

Die Zusammensetzung desselben ist mir nicht bekannt, da eine chemische Untersuchung bisher nicht stattgefunden hat. Seine Farbe ist, wie gesagt, blauschwarz, doch mit einem starken Hervortreten der Blaufärbung. Wird eine polierte Schwefeloberfläche nur bis zu einer geringen Tiefe in die Verbindung verwandelt, so ist deren Aussehen ähnlich einer blau angelaufenen Stahloberfläche.

Die Verbindung leitet die Elektrizität sehr gut. Sie zersetzt sich in verdünnter Schwefelsäure unter Bildung von Schwefelwasserstoff. Sie scheint sich also von dem durch Fällung gewonnenen Kupfersulfid zu unterscheiden, da dieses in verdünnten Säuren praktisch unlöslich ist.

Es fragt sich nun, wie diese Verbindung entsteht. Die einfachste Erklärung wäre wohl, dass es sich um einen Prozess handelt, der durch die Elektrolyse nur ausgelöst wird und nicht um einen wirklichen elektrolytischen Vorgang.

Doch lässt sich damit ein Umstand sehr schwer erklären. Betrachten wir Fig. 132 II, welche einen Schwefelkörper darstellt, welcher bereits bis zu einer gewissen Tiefe in Schwefelkupfer verwandelt ist.

Wir haben in *s* einen vollkommen undurchlässigen Körper, nämlich Schwefel. Auch das Schwefelkupfer *sk* ist ein vollständig dichter Stoff. Setzen wir den Prozess fort, so muss doch offenbar die chemische Umsetzung an der Grenze der beiden Körper, also bei *v* vor sich gehen, etwa in der Weise, dass durch die Wirkung des Stromes der Schwefelkupferschicht Kupfer entzogen wird und sich dieses neuerdings mit dem freien Schwefel verbindet. Dagegen würde die Schwefelkupferschicht vom Elektrolyten her wieder mit Kupfer angereichert.

Wäre dies nicht der Fall, müsste sich, nachdem sich die Oberfläche in Schwefelkupfer verwandelt hat, diese mit Kupfer beschlagen.

Letsteres kommt allerdings vor, wenn die Umstände so gewählt sind, das sie der Bildung von Schwefelkupfer entgegenwirken.

Mir scheint der oben geschilderte Vorgang dadurch erklärlich, dass sich das gebildete Schwefelkupfer selbst wie ein Elektrolyt verhält und demnach der ganze Prozess rein elektrochemischer Natur ist. Selbstredend ist dies eine blosse Annahme, für welche der Beweis erst erbracht werden müsste.

Wie wir oben gesehen haben, beginnt der Prozess an derjenigen Stelle, wo Schwefel und Kupfer sich berühren, und breitet sich von dort allmählich aus.

Giessen wir den Schwefel mit anderen geeigneten Körpern zusammen, so beginnt die Umwandlung sofort über die ganze Körperoberfläche.

Ein solcher Körper ist beispielweise Zinkstaub. Dieser lässt sich sehr gut mit Schwefel zusammenschmelzen, ohne dass beide Körper sich verbinden, wenn man die Schmelztemperatur nicht zu hoch nimmt und verhindert, dass der Schwefel in Brand gerät, da sonst die Umsetzung unter starker Feuererscheinung plötzlich durch die ganze Masse erfolgt.

Alsbald, nachdem man einen solchen Körper in den Elektrolyten gebracht und mit dem Strom verbunden hat, läuft die ganze Oberfläche stahlblau an. Auch andere Metallpulver, soweit sie sich nicht beim Schmelzen schon mit dem Schwefel verbinden, wirken mehr oder weniger in demselben Sinne, Graphitpulver und Braunstein gleichfalls.

Ein besonders stark reagierendes Gemisch wird erzielt, sobald man feines Kupferpulver oder Kupferoxyd mit Schwefel zu einem Körper zusammengiesst. Da sich aber Kupfer schon bei der Schmelzwärme des Schwefels mit diesem verbindet, muss man dabei ein anderes Verfahren einschlagen.

Ich mische zu diesem Zweck Schwefelblumen innig mit Kupferoxyd und stampfe dieses Gemisch in eine zerlegbare Eisenform, welche ich alsdann vorsichtig erwärme, bis der Schwefel geschmolzen ist.

Der so entstehende Körper bildet ein Gemisch von Kupfersulfid und freiem Schwefel. Bei einem solchen Körper tritt die Volumenvergrösserung nicht in demselben Maasse ein wie bei reinem Schwefel oder anderen Gemischen, weil schon ein Teil des Kupfers darin enthalten ist.

Ich habe eingangs dieses erwähnt, dass sich das Kupfer an der Berührungsstelle löst, wie dies an Fig. 132 IB gezeigt wurde. Dieser Vorgang ist aber nicht eine notwendige Begleiterscheinung. Zieht man den Schwefelkörper, nachdem er sich oberflächlich mit dem Kupfer verbunden, und sich so eine leitende Schicht gebildet hat, soweit aus dem Elektrolyten, dass kein Kupfer mehr mit demselben in Berührung ist, so schreitet der Prozess trotzdem fort.

Es scheint sich während des Vorganges eine Konzentrationsschicht um den Schwefelkörper zu bilden, welche das Kupfer chemisch löst, und dies würde wieder für die rein chemische Natur des Prozesses sprechen.

Ist der Elektrolyt in Bewegung, so wird kein Kathodenkupfer gelöst, weil sich keine Konzentrationszone bilden kann. Am auffallendsten zeigt sich dies, wenn man zum Sieden erhitzten Elektrolyten benutzt, dann erfolgt sogar auf das Kupfer ein Niederschlag, während der Schwefelkörper sich weit schneller als sonst in Schwefelkupfer verwandelt. Man kann dabei auch eine viel grössere Stromstärke anwenden. Auch das Abspringen tritt später ein.

Es interessierte mich nunmehr zu sehen, ob auch andere Metalle das gleiche Verhalten zeigen, und ich versuchte es in erster Linie mit Eisen in einem Elektrolyten aus Eisensulfat mit und ohne Ammoniumchlorid. Allerdings erhielt ich an der Berührungsstelle von Eisen und Schwefel ganz kleine Mengen schwarzen Pulvers, welches jedenfalls eine Verbindung von Eisen und Schwefel darstellte, aber der Vorgang pflanzte sich nicht fort.

Mit einer Reihe anderer Metalle hatte ich ebensowenig Glück, womit jedoch nicht gesagt sein soll, dass sich der Vorgang auf Kupfer beschränkt.

Die erste Vorbedingung zum Gelingen scheint zu sein, dass die Metallschwefelverbindung, welche entstehen soll, ein Leiter der Elektrizität ist. Diese Bedingung ist sehr begreiflich, wenn der Vorgang elektrolytischer Natur ist. Allerdings müssten dann alle Metalle von vornherein ausgeschieden werden, welche keine leitende Schwefelverbindung zu bilden vermögen.

Dann muss der Elektrolyt so gewählt werden, dass nicht die Schwefelverbindung im Moment des Entstehens wieder gelöst wird. Aus stark saurer Kupfersulfatlösung erhält man z. B. kein Schwefelkupfer. Ob derselbe noch andere bestimmte Bedingungen erfüllen mus, lässt sich nicht sagen, so lange man den Vorgang selbst nicht besser kennt.

Bemerkenswert ist ferner noch, dass selbst Beimengungen von sehr wenig leitenden Körpern wie Harze, Gummi und dergl., den Prozess nicht zu verhindern vermögen.

Umwickelt man ein Stück grauen vulkanisierten Gummi mit Kupferdraht und hängt ihn als Kathode in ein Kupfersulfatbad, so wird der Gummi an der Oberfläche, von den Berührungsstellen ausgehend, schwarz, trotzdem er nur geringe Mengen Schwefel enthält. Merk-

würdigerweise ist der Vorgang bei Hartgummi weniger auffallend zu erkennen. Vielleicht liegt dies nur daran, dass man den Uebergang in die Kupferschwefelverbindung wegen der schwarzen Farbe schwer zu erkennen vermag.

Umwickelt man einen Hartgummistab mit Draht und schlägt auf letzteren nieder, so läuft allmählich der Niederschlag die freie Hartgummioberfläche entlang. Die Ursache davon ist jedenfalls, dass sich die leitende Kupfer-Schwefelverbindung gebildet hat.

Es wäre nicht unmöglich, dass sich noch ein Weg findet, um Kautschuk und Schwefel elektrolytisch zu trennen, um so gebrauchten Gummi wieder verwerten zu können.

Wie ich bereits erwähnte, habe ich in der Litteratur nichts gefunden, was den Vorgang erklären oder anch nur zeigen würde, dass er eingehend studiert wurde. Das einzige, was ich darüber bisher erfahren, ist, dass man Schwefel als Depolarisationsmittel bei galvanischen Elementen angewendet hat. Dabei scheint man sich aber mit der praktischen Anwendung begnügt zu haben.

Ordnet man um die Kupferanode in einem Zinkkupferelement Schwefelpulver an, so wird Schwefelkupfer gebildet, und dieses wirkt seinerseits wieder durch Entstehen von Schwefelwasserstoff depolarisierend. Der Vorgang ist auffallend genug. Durch einen und denselben Vorgang wird einesteils eine chemische Verbindung hervorgerufen, andernteils wieder aufgebraucht, und zwar muss mehr erzeugt als verbraucht werden, sonst könnte nichts übrig bleiben.

Das Verfahren kann aber nicht sehr vorteilhaft sein, da, wie wir gesehen haben, zur Erzeugung der betreffenden Schwefelverbindung Strom verbraucht wird, und dieser Strom der Elementwirkung entnommen werden muss.

Es lag nun sehr nahe, zu versuchen, eine positive Polelektrode zu verwenden, welche nach dem vorher beschriebenen Verfahren angefertigt ist. Man könnte eine billige Stromquelle zur Anfertigung solcher Elektroden anwenden und den dazu aufgewandten Strom wieder indirekt von den Elementen erhalten. Ich habe diesbezügliche Versuche angestellt, doch sind diese noch nicht genügend weit abgeschlossen, um beurteilen zu können, welche Vorteile sich ergeben. Dass dieser Vorschlag praktisch ausführbar ist, hat sich jedoch erwiesen.

Die grösste Schwierigkeit liegt darin, genügend starke Elektroden zu bekommen, ohne dass ein Zerreissen und Abbröckeln infolge Volumenvermehrung eintritt. Doch erscheint diese nicht unüberwindlich.

Verwendet man als negative Polelektrode Zink, als positive einen elektrolytisch präparierten Schwefelkupferkörper und als Elektrolyten Chlorammoniumchlorid mit etwas Zinkchlorid, so erhält man folgende Reaktion. Am Depolarisationspol entsteht Schwefelwasserstoff. Dieser fällt seinerseits Zinkchlorid in Form von Zinksulfid aus der Lösung aus. An der Zinkelektrode geht inzwischen immer neues Zinkchlorid in Lösung.

Es ist dies eine sehr günstige Reaktion, da keine Verschlechterung des Elektrolyten durch ein Nebenprodukt stattfindet, höchstens dass man mit Chlorammonium anreichern muss. Das Zinksulfid fällt in Flocken zu Boden.

Verwendet man verdünnte Schwefelsäure, so wird die Reaktion ungünstiger. Der Schwefelwasserstoff entweicht, was sehr störend ist. Ausserdem ist das Element nur für Dauerstrom verwendbar, da auch ohne Stromwirkung Schwefelkupfer zersetzt wird.

Abgesehen davon, ob der Prozess, welchen ich hier beschrieben habe, einen praktischen Wert hat oder nicht, scheint er mir wohl wert, einer genauen wissenschaftlichen Untersuchung gewürdigt zu werden. Denjenigen Forschern, die sich damit befassen wollen, stehe ich gern mit weiteren Mitteilungen zu Diensten.

(Eingegangen: 10. Mai.)

REPERTORIUM.

METALLE.

Studien zur Theorie der elektrolytischen Kupfergewinnungsmethoden. Von Jakob Egli (Zeitschr. f. anorg. Chemie **30**, Heft 1, 18 [1902]). In dieser interessanten und ausführlichen Arbeit wird zunächst im Anschluss an das Marchese-Verfahren die elektrolytische Aus-

laugung von Schwefelkupferverbindungen mit verschiedenen Flüssigkeiten, ferner im Anschluss an das Höpfner-Verfahren die Elektrolyse von Kupferchloridlösungen behandelt.

Fig. 133.

I. Extraktionsversuche. Zu den Laugeversuchen wurde ein künstlich hergestelltes Kupfersulfür verwendet. Die Elektrolyse wurde

Fig. 134.

in einem grossen Becherglase vorgenommen, während die Elektrode, welche das zu extrahierende Erz enthielt, als Pfeifen- und Korbelektrode zur Verwendung gelangte. Fig. 133 und Fig. 135 veranschaulichen den elektrolytischen Apparat mit der ersteren, Fig. 134 und Fig. 136 denjenigen mit der letzteren Elektrode. Die Pfeife bestand aus einem Glasbecher, in dessen Boden ein Platindraht, in eine Spirale auslaufend,

Fig. 135.

angeschmolzen war. An den Becher war eine Glasröhre angeschmolzen, in welcher sich

Fig. 136.

der stromzuführende Kupferdraht befand. Um ein Abfliessen der sich im Becher ansammelnden konzentrierten Lösung zu ermöglichen, wurde am Becher unten (Fig. 135) ein Abzugsrohr angebracht. Bei der Korbelektrode bestand der

Korb aus einem Porzellangitter, in welchen eine leitende Stange zur Stromzuleitung hineinragte. Diesen, von Erz umgebenen Elektroden standen solche aus Platin oder Kupfer gegenüber. Anode und Kathode waren durch ein Diaphragma getrennt. Die meisten Versuche wurden in der Pfeife gemacht, wobei kleine Mengen verarbeitet werden konnten. Zu Dauerversuchen wurde die $^1/_2$ kg Erz fassende Korbelektrode benutzt. Als Elektrolyt wurden Schwefelsäure, Natronlauge und Salzsäure benutzt. Es wurden folgende Resultate erhalten:

1. Extraktion mit Schwefelsäure. Das Erz war als Anode angeordnet, und es wurde eine Säure benutzt vom spezifischen Gewicht 1,225. Als Stromzuleitung diente bei Benutzung der Korbelektrode ein Bleistab. Nach Beendigung des Versuches wurde der Korbinhalt entleert und durch Schlämmen in drei Teile geteilt, in groben, mittleren und feinen Schlamm. Aus den Analysen, und zwar aus dem Gehalt an gebundenem und freiem Schwefel dieser drei verschieden stark zersetzten Produkte, ergab sich, dass zu Anfang der elektrolytischen Auslaugung nur wenig freier Schwefel gebildet und dass hauptsächlich Sulfür in Sulfid umgesetzt wird nach der Gleichung:

$$Cu_2S + SO_4'' = CuSO_4 + CuS.$$

Erst allmählich findet die Schwefelabscheidung nach folgender Gleichung statt:

$$CuS + SO_4'' = CuSO_4 + S.$$

Durch den ausgeschiedenen Schwefel entsteht ein Uebergangswiderstand. Der Verf. fand, dass eine Oxydation des Schwefels bei technisch denkbaren Stromdichten nicht stattfindet.

2. Extraktion mit Natronlauge. Es wurde Natronlauge benutzt, die $4^1/_2$ normal war. Das Erz wurde als Kathode angeordnet. Hierbei wurden frühere Versuche von Bernfeld (vergl. Jahrbuch für Elektrochemie 5, 120) bestätigt. Der Schwefel geht als Ion in Lösung. Es bildet sich Schwefelalkali, während der metallische Bestandteil als Schlamm zurückbleibt. Während der Elektrolyse fanden nur geringe Spannungsschwankungen statt.

3. Extraktion mit Salzsäure. Das Erz war Anode. Es wurde fünffach normale Salzsäure benutzt. Die Vorgänge bei der Elektrolyse ergaben sich als folgende:

$$Cu_2S + 2\,Cl' = CuCl_2 + CuS \qquad (1a)$$

oder

$$Cu_2S + Cl' = CuCl + CuS \qquad (1b)$$

$$CuS + 2\,Cl' = CuCl_2 + S \qquad (2a)$$

oder

$$CuS + Cl' = CuCl + S. \qquad (2b)$$

Durch wiederholte Versuche wurde gefunden, dass trotz des Chlorüberschusses an der Anode neben Kupferchlorid auch Kupferchlorür entsteht und zeigte es sich, dass diese Chlorürbildung bei verschiedenen Stromdichten (3 bis 90 Amp/qcm) und verschiedenen Säurekonzentrationen (0,1 n. bis 10 n) stattfindet. Der Schwefel des Schwefelkupfers wird durch das Chlor oxydiert nach der Gleichung:

$$S + 4\,H_2O + 6\,Cl = H_2SO_4 + 6\,KCl. \qquad (3)$$

II. Elektrolyse von Kupferchloridlösungen. Besondere Aufmerksamkeit hat der Verf. auf den zweiten Teil seiner Arbeit — die Elektrolyse von Kupferchloridlösungen — verwandt. Bekanntlich wirkt Kupferchlorid stark lösend auf metallisches Kupfer ein, indem sich Chlorür bildet, welches bei Zusatz von Salzsäure oder Kochsalz zum Elektrolyten von dem letzteren aufgenommen wird. Es wird also von dem durch den elektrischen Strom niedergeschlagenen Kupfer immer wieder ein Teil gelöst. Man kann demnach die „primäre Stromausbeute", die durch Elektrolyse abgeschiedene Kupfermenge nicht bestimmen, sondern nur die „resultierende Stromausbeute, d. h. die Differenz zwischen primärer Ausbeute und wieder gelöstem Kupfer. Der Verf. hat nun mit einem elektrolytischen Apparat gearbeitet, der ihm gestattete, auch annähernd die Menge gelösten Kupfers zu bestimmen. Ferner waren Rührvorrichtungen und Laugencirkulation vorgesehen, so dass die Einwirkung der verschiedenen Faktoren, welche für die Stromausbeute, die Lösefähigkeit der verschiedenen Kupferchloridlösungen für metallisches Kupfer und endlich den Reinheitsgrad des ausgeschiedenen Kupfers, von Wichtigkeit sind, eingehend studiert werden konnten. Es wurde die Elektrolyse aus heisser Lösung vorgenommen. Kurventafeln veranschaulichen die Versuchsergebnisse. Aufs Einzelne einzugehen, würde uns hier zu weit führen, daher sei nur die am Schluss der Arbeit vom Verf. aufgestellte Zusammenfassung der wesentlichen Punkte wiedergegeben:

1. „Die Cirkulationsgeschwindigkeit des Elektrolyten setzt die Stromausbeute in hohem Maasse herunter; sie soll also bloss so gross gewählt werden, dass der Elektrolyt seine Zusammensetzung nicht ändert während der Elektrolyse."

2. „Ein Gehalt der Lösung an Salzsäure wirkt günstig ein auf die Reinheit des Kupfers, aber er setzt die Stromausbeute kolossal herunter; bei Anwendung von starker Salzsäure beginnt die Stromausbeute wieder etwas zu steigen."

3. „Ein Kochsalzzusatz ist von sehr vorteilhaftem Einfluss auf die Reinheit des Kupfers (Chlorürbildung wird unter Umständen ganz vermieden). Die Stromausbeute wird auch vermindert, aber lange nicht in dem Maasse, wie durch Salzsäure. Ein starker Gehalt an Kochsalz macht, dass die Stromausbeute wieder ansteigt, das Kupfer scheidet sich rein ab, aber an den Kanten und schliesslich auch auf den Flächen bilden sich federige Kupfergebilde."

4. „Ein hoher Gehalt der Lösung an Kupferchlorid ist sowohl für die Stromausbeute ungünstig, als auch für die Reinheit des Kupfers, indem die Chlorürbildung hierdurch vermehrt wird. Macht man aber den Gehalt an Kupferchlorid allzu gering (bei unseren Versuchen bei etwa 0,05 Mol pro Liter), so wird das ausgeschiedene Kupfer schwammig."

5. „Temperaturerhöhung wirkt sowohl ungünstig auf die Stromausbeute, als auf die Reinheit des Kupfers, doch darf man auch nicht zu tief dabei gehen, da sonst das Kupfer schwammig wird."

6. „Vermehrung der Stromdichte lässt die Stromausbeute steigen, da die Löslichkeit des Kupfers in dem Elektrolyten nicht wesentlich davon abhängt. Dies gilt so lange, als das Faradaysche Gesetz für Kupfer noch annähernd erfüllt ist; bei höheren Stromdichten beginnt dann die Stromausbeute zu sinken, indem Wasserstoff an der Kathode abgeschieden wird."

7. „Aus einem Elektrolyten von der Zusammensetzung: 0,1 Mol $CuCl_2$, 0,1 Mol KCl und 0,4 Mol $NaCl$ konnte ein Kupferniederschlag erhalten werden von dem Reinheitsgrade 99,90 bis 99,98 % Cu".

v. K.

MOLEKULARGEWICHTS-BESTIMMUNG.

Molekulargewichtsbestimmungen flüssiger Stoffe. W. Kistiakowski (Journ. d. Russ. phys.-chem. Ges. **34**, 70—90, 1902). Verf. bezweckt mit dieser Arbeit eine theoretische und experimentelle Vereinfachung des bekannten Ramsayschen Verfahrens zur Bestimmung der Molekulargewichte flüssiger Stoffe aus den Messungen ihrer Oberflächenenergie. Was aber seine theoretischen Auseinandersetzungen anbetrifft, so stellen dieselben eine Wiedergabe der Eötvösschen Ansichten dar, indem auf dessen Ausdruck:

$$\frac{\gamma_1 v_1^{2/3}}{T_1} = \frac{\gamma_2 v_2^{2/3}}{T_2}$$

zurückgegriffen wird.

Durch entsprechende Umrechnung der Ramsayschen Experimentaldaten wird vom Verfasser gezeigt, dass der oben genannte Ausdruck

$$\frac{\gamma v^{2/3}}{T} = \mathrm{Rm}, \tag{1}$$

den er als „Kapazität für Oberflächenenergie" bezeichnet, für nichtassociierte Stoffe bei korrespondierenden Temperaturen oder Drucken eine konstante Grösse darstellt, wie aus folgenden Tabellen zu ersehen ist:

Rm für $\frac{T}{T_k} = 0{,}64$

C_6H_5Cl	1,14	$HCOOCH_3$	1,11
C_6H_6	1,15	$HCOOC_2H_5$	1,11
CCl_4	1,15	CH_3COOCH_3	1,16
$(C_2H_5)_2O$	1,17	$CH_3COOC_2H_5$	1,18

Rm für $\frac{P}{P_k} = 0{,}02241$

C_6H_5Cl	1,16	$CH_3COOC_2H_5$	1,11
C_6H_6	1,18	$C_2H_5COOCH_3$	1,11
CCl_4	1,11	$CH_3COOC_3H_7$	1,10
$HCOOCH_3$	1,11	$C_2H_5COOC_2H_5$	1,11
$HCOOC_2H_5$	1,09	n. $C_3H_7COOCH_3$	1,12
CH_3COOCH_3	1,10	i. $C_3H_7COOCH_3$	1,13

Ohne auf die Frage einzugehen, weshalb Ramsay (Zeitschr. f. phys. Chem. **12**, 437) seiner Zeit zu einem entgegengesetzten Ergebnis bezüglich der Konstanz des Ausdrucks (1) für korrespondierende Temperaturen gekommen war, betrachtet Verf. die Konstanz desselben als

Fig. 137. Fig. 138.

erwiesen und leitet daraus folgende Formel:

$$MG = \rho \left(\frac{\mathrm{Rm} \cdot T}{\gamma}\right)^{3/2}$$

für das Molekulargewicht flüssiger Stoffe ab. Die allgemeine Gültigkeit dieser letzteren soll durch eine „gute" Uebereinstimmung der mit ihrer Hilfe berechneten Molekulargewichte mit den „theoretischen" an etwa fünfzig nicht associierten Flüssigkeiten dargethan werden.

Die vom Verf. vorgeschlagene Abänderung des Ramsayschen Verfahrens zur Messung kapillarer Steighöhen ist aus den angeführten Fig. 137 und 138 ersichtlich. Zwecks Centrierung der Kapillare *a* wird auf dieselbe ein kurzes Rohrstück *b* mit drei Vorsprüngen aufgesetzt. Die Ablesung der beiden Menisken geschieht mittels eines Kathetometers. Das Wesentliche der „Vereinfachung" der Messmethode besteht aber darin, dass man den Durchmesser der Kapillare nicht direkt zu bestimmen braucht, sondern ihn aus den Beobachtungen der kapillaren Steighöhen des Benzols unter Zugrundelegung von Ramsays Daten berechnen kann, und mit diesem „scheinbaren Durchmesser" weiter operiert.

Auf diese Weise werden folgende Daten ermittelt:

Für	Kritische Temperatur	$100\alpha^2$ beim Siedepunkt	Molekulargewicht nach der Siedetemp.	bei korresp. Temp.	theoret.
1. Zinntetrachlorid	—	1,76	264	242	260
2. Allylbromid . . .	—	3,14	113	—	121
3. Aethylbenzol . .	—	4,43	—	102	106
4. Isodibutylen . .	278	3,90	135	101	112
5. Caprylen	—	3,90	140	98	112
6. Vinyltrimethylen . .	223	2,54	66,5	—	68,0

J. von Zawidski.

ZUR THEORIE DER LÖSUNGEN.

Kryoskopische Untersuchungen in anorganischen Lösungsmitteln. St. Tolloczko (Bull. de l'Acad. des Sciences de Cracovie 1901, 1—22). Im Jahre 1899 hat der Verf. gezeigt, dass Salze in geschmolzenem Antimonchlorür $SbCl_3$, zu niedrige Molekulargewichte aufweisen, was im Sinne der Dissociationstheorie auf einen Zerfall in Ionen schliessen liess. Die vorliegende Untersuchung bringt die Erweiterung des Thatsachenmaterials sowohl auf das oben erwähnte Lösungsmittel, wie auch auf Antimonbromür, $SbBr_3$, Arsenbromür, $AsBr_3$, und Zinnbromid, $SnBr_4$. Es ergaben sich für die molekulare Gefrierpunktserniedrigung folgende Werte:

	E kryoskop.	E kalorimetr.
$SbCl_3$	184	177
$SbBr_3$	267	274
$AsBr_3$	206	—
$SnBr_4$	305	259

Wie ersichtlich, ergiebt sich aus kryoskopischen Messungen an Nichtelektrolyten ein Wert für die Konstante E, welcher dem nach der van't Hoffschen Formel berechneten genügend nahe kommt. Ganz anders verhalten sich Haloïde von mehr oder weniger salzartigem Verhalten, wie KCl, $HgCl_2$, $AsCl_3$, $AsBr_3$ u. a. So ergeben Kaliumchlorid und Quecksilberchlorid in Antimonchlorür Werte für die Konstante E, welche — in verdünnten Lösungen — bedeutend höher als der normale sind. Hier ist also eine elektrolytische Dissociation wahrscheinlich. Der Dissociationsgrad für KCl beträgt für eine Konzentration von 0,001 Mol in 100 g = 0,56. Komplizierter liegen jedoch die Verhältnisse bei den Chloriden, Bromiden und Jodiden der Elemente *As*, *Sb*, *Bi*, *Sn*. Hier findet man sowohl höhere als niedrigere E-Werte, ja, in einigen Fällen ist die Konstante sogar negativ, d. h. der Gefrierpunkt wird durch Zusatz des gelösten Körpers erhöht. Diese Verhältnisse werden sachgemäss dadurch erklärt, dass im ersten Falle eine chemische Wechselwirkung zwischen dem gelösten Stoff und dem Lösungsmittel, im zweiten Fall, wenn die Konstante zu niedrig ist, Bildung von festen Lösungen und isomorphen Gemischen angenommen wird. (Der Ref. möchte noch auf eine dritte Möglichkeit hinweisen, nämlich dass der kryohydratische Punkt in der Nähe des Gefrierpunktes des Lösungsmittels liegt; dieser Fall dürfte bei der Erhöhung des Gefrierpunktes vorliegen; analoges Beispiel liefern Gemenge einiger optischen Antipoden. Die Untersuchung der Zusammensetzung der festen Phase dürfte deshalb ein hohes Interesse beanspruchen.)

Diese Fälle zeigen aber auch zu gleicher Zeit, wie vorsichtig man in der Interpretation der kryoskopischen Messungen in Bezug auf etwa vorhandene Dissociation sein muss. Es sei hier deshalb erwähnt, dass auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen — welche zu bedeutend sicherern Schlüssen im allgemeinen führen — Walden (Zeitschr. f. anorgan. Chem. **25**, 219; **29**, 371) ganz unzweideutig nachgewiesen hat, dass das Antimontrichlorid solche Stoffe wie Kaliumbromid thatsächlich zu ionisieren vermag, dagegen dem Arsenbromid diese Eigenschaft vollständig abgeht, und damit diese Verhältnisse auf eine vollkommen sichere Grundlage gestellt hat.

M. Centnerszwer.

Ueber die Dissociation des Chloralhydrates und Chloralalkoholates in Lösungen. L. Bruner (Bull. de l'Acad. des Sciences de Cracovie 1901, 464—473). Der Verf. hat sich die Frage vorgelegt, ob die nicht-elektrolytische Dissociation solcher Stoffe, welche im Dampfzustand dissociiert sind, auch in Lösungen stattfindet. Als Objekte dienten Chloralhydrat ($CCl_3 \cdot CH(OH)_2$) und Chloralalkoholat ($CCl_3 \cdot CHO \cdot C_2H_5OH$). Ebullio-

skopische und kryoskopische Bestimmungen in Aethyläther, Aceton, Methyljodid, Aethylbromid, Schwefelkohlenstoff, Nitrobenzol und *p*-Toluidin haben diese Frage in verneinendem Sinne entschieden; die Molekulargewichte sind entweder normal oder höher als der Formel der Verbindung entspricht. Als einziges Lösungsmittel, welches die Spaltung hervorruft, ist demnach nur Essigsäure bekannt (Beckmann, Zeitschr. f. phys. Chem. **6**, 437). Ebullioskopische Versuche mit Chloralhydrat als Lösungsmittel ergaben die Verdampfungswärme dieses Stoffes zu 128,8 cal. in Uebereinstimmung mit dem von Berthelot direkt gefundenen Werte (132,4 cal.).

M. Centnerszwer.

LITTERATURÜBERSICHT.

(B. f.) = Besprechung folgt.

Theoretische Elektrochemie.

Zeitschr. f. angew. Chemie **15**, 462—464. F. Riedel. Zur Theorie des Bleikammerprozesses. (B. f.)

Electrochem. Zeitschr. **9**, 27—35. J. Möller. Ueber die elektrolytische Reduktion aromatischer und fetter Nitrokörper. Schluss der eingehenden Uebersicht über die Litteratur dieses Gebietes.

Engineering **73**, 626—627. G. Chappy und L. Grenet. On the Equilibrium of Iron-carbon Systems.

Electrical Review **40**, 558—560. B. Blount. Electric Furnaces.

Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **35**, 1591—1593. J. Meyer. Das Atomgewicht des Selens. Selenige Säure wurde mit Silbernitrat gefällt, das Filtrat mehrfach umkrystallisiert und sorgfältig getrocknet, in reinem Cyankali gelöst und elektrolysiert. Der Prozentgehalt des Ag_2SeO_3 ergab sich im Mittel aus fünf Beobachtungen (alle nicht ganz sicheren Versuche wurden verworfen) zu 62,9203% Ag, woraus sich das Atomgewicht des Selens berechnet zu 79,21. (Die Einzelbestimmungen liegen zwischen 79,17 und 79,28.)

Comptes rendus **134**, 768—770. De Forcrand. Ueber die Beziehung $\frac{L+S}{T} = \frac{Q'}{T'} = K$. Verf. hat ein Gesetz aufgestellt, dass bei allen physikalischen und chemischen Erscheinungen die Erstarrungswärme eines Gasmoleküls proportional seiner Verdampfungstemperatur (absolut gemessen) unter Atmosphärendruck ist, und hat das Gesetz bei Ammoniak jetzt bestätigt gefunden.

ib. **134**, 835—838. De Forcrand. Ueber die Zusammensetzung der Gashydrate. Mit obiger Gleichung $\frac{Q}{T'} = 30$, worin Q die Bildungswärme des Hydrates (aus festem Gas und Wasser), T' der Kochpunkt des Hydrates ist, berechnet Verf. die Zusammensetzung von Gashydraten.

Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **35**, 1298—1309. E. Rimbach. Ueber Löslichkeit und Zersetzlichkeit von Doppelsalzen in Wasser. Es werden Cadmiumalkalichloride behandelt.

Zeitschr. f. anal. Chemie **41**, 105—107. H. Koch. Die elektrolytische Bestimmung des Kupfers im Eisen. (B. f.)

Journ. Frankl. Instit. **153**, 259—268. C. J. Reed. Elektrochemische Polarisation. Die Definition des Verf. lautet: Die Polarisation ist eine Erscheinung, die mit der Veränderung der Zelle in Zusammenhang steht; die Veränderung wird durch den Strom verursacht. Zu widerlegen ist diese Auffassung ja nicht, ob sie dem Elektrochemiker genügt, ist eine andere Frage. Reed bespricht an der Hand dieser Definition einige Ketten. Er bespricht ferner die Umwandlung von chemischer in elektrische Energie, liefert aber in keinem Teil seiner Veröffentlichung etwas Neues. H. D.

Jorn. Amer. chem. Soc. **24**, 297—327. S. W. Young. Hinderung chemischer Reaktionen durch fremde Substanzen.

Zeitschr. f. physik. Chem. **45**, 385—398. T. W. Richards und E. H. Archibald. Zersetzung von Quecksilberchlorür durch gelöste Chloride. Beitrag zur Kenntnis konzentrierter Lösungen. (B. f.)

Comptes rendus **134**, 865—873. Berthelot. Sur quelques phénomènes de polarisation voltaïque. (B. f.)

ib. **134**, 873—876. Berthelot. Sur les procédés destinés à constater l'action électrolytique. (B. f.)

ib. **134**, 900—902. Th. Tommasina. Sur absorption de la radioactivité par les liquides.

Amer. chem. Journ. **27**, 345—354. H. W. Foote. On the Mixed Crystals of Silver Chlorat and Sodium Chlorat, and their Solutions.

ib. **27**, 345—420. S. B. Christy. The Electromotive Force of Metals in Solutions of Cyanides. (B. f.)

Journ. Amer. Chem. Soc. **24**, 435—439. A. F. Linn. Electrolytic Deposition of Lead from a Phosphoric Acid Solution. (B. f.)

Comptes rendus **134**, 933—950. Berthelot. Etudes sur les piles fondées sur l'action réciproque des liquides oxydants et réducteurs. Dissolvants communs. Action des acides sur les bases. (B. f.)

ib. **134**, 977—980. Fery. La mesure des températures élevées et la loi de Stefan. (B. f.)

ib. **134**, 983—985. D. Berthelot. Sur la graduation des couples thermo-électriques. (B. f.)

ib. **134**, 1009—1030. Berthelot. Études sur les piles fondées sur le concours d'une réaction saline avec l'action reciproque des liquides oxydants et réducteurs. Conclusions. (B. f.)

ib. **134**, 1050—1052. E. van Aubel. Sur la loi de Maxvell $n^2 = k$ pour quelques composés contenant de l'azote. (B. f.)

ib. **134**, 1056—1059. J. Sterba. Sur un oxycarbure de cérium. (B. f.)

Sitzung d. chem.-physik. Ges. in Wien, 22. April 1902; Zeitschr. f. angew. Chemie **15**, 488. R. Wegscheider. Einfluss der Konstitution auf die Affinitätskonstanten organischer Säuren (B. f.)

Zeitschr. f. phys. Chemie **40**, 513—534. M. Bial. Ueber die antiseptische Funktion des *H*-Ions in verdünnten Säuren. (B. f.)

ib. **40**, 535—544. J. Billitzer. Ueber die saure Natur des Acetylens. (B. f.)

ib. **40**, 635—637. P. Drude. Verbesserung des Apparates zur Messung der Dielektrizitätskonstante mit Hilfe elektrischer Drahtwellen. (B. f.)

Technische Elektrochemie.

Electrochem. Zeitschr. **9**, 25—26. Ueber den Ersatz des Mononatriumsulfids durch Dinatriumsulfid in cyankalischen Messingbädern.

ib. **9**, 26—27. G. Gin. Temperatur und Rendement der elektrischen Oefen. Gin teilt Formeln mit, aus denen sich die Temperatur und „das Rendement der Ausnutzung", wie der Uebersetzer sehr schön sagt, eines elektrischen Ofens annähernd berechnen lässt. H. D.

Electrical World and Engineer. **39**, 773. Electrolytic Precipitation of Gold. Bericht über ein Patent von Kendall. (B. f.)

Engineer. and Mining Journal **73**. W. R. Ingalls. Treatment of mixed sulphide ores containing Zink by hydrometallurgical processes.

Engineering **73**, 633—634. The english electrometallurgical Co., Ltd. (B. f.)

Electrical Review **40**, 586—589. B. Blount. Electrical furnaces (Schluss).

Journ. Amer. Chem. Soc. **24**, 468—475. J. H. James und J. C. Ritchey. Analyses required for an Electrolytic Alcali Work. (B. f.)

L'éclairage électrique **31**, 168—170. J. Reyval. Accumulateur l'„Étampé" de la Soc. anon. d'éclair. et d'applic. électr. d'Arras. (B. f.)

L'Electricien **23**, 307—309. J. Izart. La fabrication éléctrolytique de l'antimoine. (B. f.)

Acetylen in Wissenschaft und Industrie **5**, 119—120. T. Kautny. Stand und Entwicklung der Carbid- und Acetylen-Industrie in Oesterreich. Aus den Mitteilungen sei folgendes wiedergegeben. Acetylengasanlagen sind heute etwa 8000 in Oesterreich. Der Bedarf, 5000 bis 6000 Tonnen, wird von der österreichischen Carbidindustrie gedeckt, ausserdem werden noch etwa 2000 Tonnen ausgeführt, während noch vor zwei Jahren der Bedarf grösstenteils von Frankreich und der Schweiz gedeckt wurde. Die Produktionskräfte sind 15000 PS, von denen allerdings ein Teil für andere Zwecke verwendet wird. Der Preis ist 40 Kronen für 100 kg.

Electrotechn. Anz. **19**, 1197—1198 und 1237—1238. J. Härdén Streifzüge auf dem Gebiete der Elektrochemie. Ueber Alkalichloridelektrolyse.

Chemische Industrie **25**, 226—231. E. Donath und B. M. Margosches. Beitrag zur Unterscheidung der Kohlenstoff- und Kohlenarten. (B. f.)

SPRECHSAAL.

In der Arbeit über die Reduktionswirkung von Blei- und Quecksilberkathoden in schwefelsaurer Lösung (diese Zeitschr. **8**, 281) citiert Herr Tafel in einer Anmerkung meine Aeusserung über den Einfluss mechanischer Rührung und findet meine Bemerkung, dass die kathodische Wasserstoff-Entwicklung — besonders bei den horizontalen Quecksilberkathoden — Verarmungserscheinungen eher unterstützen, als verhindern könnte, im Widerspruch mit seinen Erfahrungen an Bleikathoden. Die Thatsachen, die mich zu dieser Ansicht führten, habe ich an Substanzen, die ausser ihrer schweren Reduzierbarkeit die Eigenschaft der Schwerlöslichkeit besitzen, wie z. B. am Azoxybenzol und Azobenzol in wässerigen Elektrolyten, beobachtet. Der entweichende Wasserstoff reisst die ungelösten Teilchen an die Oberfläche des Elektrolyten und unterstützt hierdurch natürlich die Verarmungserscheinungen an den Kathoden, zumal an horizontalen.

Des weiteren ist durch die Untersuchung von H. J. S. Sand (Zeitschr. f. phys. Chem. **35**, 649) auch für die Elektrolyse von Metallsalzlösungen ausser dem grossen Einfluss des künstlichen Rührens auf die Stromausbeute nachgewiesen, dass das Rühren durch den entweichenden Wasserstoff, dessen Menge in Bezug auf die Einheit der Zeit und der Kathodenoberfläche jedenfalls für den Effekt von Bedeutung ist, im Verein mit den durch Erwärmung und Konzentrationsänderungen hervorgerufenen Flüssigkeitsströmungen die Wirkung des mechanischen Rührens nicht erreicht.

Bonn, 18. Mai 1902. Walther Löb.

NEUE BÜCHER.

Rüdorffs **Grundriss der Chemie** für den Unterricht an höheren Lehranstalten. 12. Auflage. Völlig neu bearbeitet von R. Lüpke. XV und 446 Seiten mit 292 Figuren. H. W. Müller, Berlin 1902.

Seit einem Dritteljahrhundert hat das Rüdorffsche Lehrbuch der Chemie an den Schulen sich eingebürgert, ohne dass die seit etwa der halben Zeit bestehenden neuen Lehren der physikalischen Chemie bis jetzt Eingang darin gefunden hätten. Dieser Forderung der Zeit gerecht zu werden, hat der durch seine „Elektrochemie" mit Recht so geschätzte Bearbeiter unternommen, und dem alten Stamm durch Okulierung der neuen Anschauungen neues Leben eingeflösst, und sein Name bürgt zur Genüge dafür, dass der Inhalt den neuen Anforderungen korrekt Rechnung trägt. Allerdings ist die Frage berechtigt, ob im Interesse der Einheitlichkeit der Bearbeiter nicht besser gethan hätte, ein gänzlich neues Buch zu schreiben, statt die Verquickung der heterogenen Komponenten zu versuchen, wenn nicht die Schwierigkeiten der offiziellen Einführung eines „neuen" Buches in die Lehrpläne davon abgehalten haben. So ist zum mindesten der Umfang wohl erheblich über das Maass dessen angewachsen, was eine Mittelschule braucht, denn der vorliegende anorganische Teil ist an Umfang bereits über die Hälfte stärker als die gesamte ältere Auflage, wenn auch durch Kleindruck ein erheblicher Teil als für den Elementarunterricht entbehrlich gekennzeichnet wird. Ferner wird ein beträchtlicher Raum durch neue Figuren eingenommen, und hier muss man, wie in seiner Elektrochemie, wieder das hervorragende Geschick Lüpkes anerkennen, durch zweckmässige und wohlerprobte Versuche den theoretischen Inhalt zu demonstrieren, und damit seinen lehrenden Kollegen das Buch auch auf den neuen Gebieten wertvoll zu machen In dieser Hinsicht verdient das Buch ungeteilte Anerkennung. Wenn der Referent etwas zu erinnern findet, so ist es die etwas summarische Behandlung des Massenwirkungsgesetzes und der Theorie der Niederschlagsbildung und -auflösung; doch unterliegt es wohl keinem Zweifel, dass bei der fortschreitenden gegenseitigen Durchdringung des Alten und Neuen, die in künftigen Auflagen erfolgen wird, auch derartige Unebenheiten fortfallen werden.

Jedenfalls ist das Buch in dieser modernen Form mit grosser Freude überall willkommen zu heissen, wo man wünscht, dass der Chemieunterricht der Schulen nicht die Fühlung mit der fortschreitenden Wissenschaft verliere! R. A.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie

(früher Deutsche Elektrochemische Gesellschaft).

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit, und zwar nach dem Auslande unter Kreuzband, nach dem Inlande ohne solches, wie bei Tageszeitungen. Die Nachlieferung fehlender Nummern ist deshalb im Inlande möglichst bald bei der Bestell-Postanstalt nachzusuchen, ebenso ist diese — wie auch die Geschäftsstelle — von Adressenänderungen zu benachrichtigen. Etwaige weitere Mitteilungen über fehlende Hefte, insbesondere vom Auslande, sind an die Geschäftsstelle zu richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 870. von Duttenhofer, Geheimrat, Rottweil.
„ 871. Knietsch, Dr. Rudolf, Ludwigshafen a. Rh., Badische Anilin- und Sodafabrik.
Nr. 872. Centralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen, Neu-Babelsberg bei Berlin.
„ 873. Sack, Michael, cand. chem., Karlsruhe, Karl Wilhelmstrasse 30.
„ 874. Hatchija, Professor, Karlsruhe, Durlacher Allee 40.
„ 875. Forssell, Dr. J., Elektrochemiker, Stockholm, Linneegatan 22.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 19. Juni einschliesslich) zu erheben.

Nr. 818. Specketer, Heinrich, Dr. phil., Griesheim a. M.; durch C. H. Weber.
„ 819. Braemer, Gustav, Direktor von Gillet et fils, Izieux (Loire); durch Max Buchner.
„ 820. Credner, Hermann, Verlagsbuchhändler, Leipzig, Flossplatz 35; durch Julius Wagner.

Adressenänderungen.

Nr. 524. Knoblauch, jetzt: München, Haydnstr. 8.

Ausgetreten.

Nr. 411. Ihle, per 30. 6. 02.

Wir ergänzen unsere Mitteilungen über die Einladung zu der Jahresversammlung des Verbandes Deutscher Elektrotechniker dahin, dass die Versammlung vom 12. bis 15. Juni in Düsseldorf stattfindet. Tagesordnungen können von dem Generalsekretariat des Verbandes, Berlin N. 24, bezogen werden.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT
FÜR
ELEKTROCHEMIE.

Herausgegeben

von der Deutschen Bunsen Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie
(früher Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft)

unter Leitung von

Prof. Dr. R. ABEGG-Breslau.

Verlag von WILHELM KNAPP in Halle a. S.

Nr. 24. 12. Juni 1902. VIII. Jahrgang.

Die Zeitschrift für Elektrochemie erscheint wöchentlich einmal an jedem Donnerstag im monatlichen Umfang von etwa 6 Bogen. Das Abonnement kostet vierteljährlich Mk. 4,—. Für Mitglieder der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft kostenfrei. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post (Post-Zeitungs-Katalog Nr. 8485), sowie die Verlagsbuchhandlung von Wilhelm Knapp in Halle a. S., Mühlweg 19, entgegen; Inserate werden für die dreigespaltene Petitzeile mit 30 Pfg. berechnet. Bei Wiederholungen tritt Ermässigung ein.

Die Adresse der Redaktion für Manuskripte u. s. w. ist: Professor Dr. R. Abegg, Breslau, Kaiser Wilhelmstrasse 70. Alle **geschäftlichen Zusendungen** werden an Herrn Privatdozent Dr. H. Danneel, Aachen, Theresienstrasse 19, erbeten. Von Originalarbeiten werden, wenn andere Wünsche **auf den Manuskripten** oder **Korrekturbogen** nicht geäussert werden, den Herren Autoren 25 Sonderabdrücke zugestellt.

Inhalt des vierundzwanzigsten Heftes.

Namen- und Sach-Register.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 24. 12. Juni 1902. VIII. Jahrgang.

DIE ELEKTROCHEMISCHE ENTZINNUNG DER WEISSBLECHABFÄLLE MIT ÄTZNATRONLÖSUNG.

Von Dr. *H Mennicke*, Hattersheim, Kreis Höchst a. M.

(Schluss.)

VI. Der einfache alkalische Elektrolyt und Einflüsse der Temperatur und der Zusammensetzung auf dessen Leitfähigkeit.

Ich hatte gezeigt, dass zur vollkommenen, schnellen Entzinnung bei hoher Stromausbeute ein alkalischer Elektrolyt von ursprünglich nur etwa 7 % freiem, dann später ebensoviel gesamten, bei einem Gehalt an i. M. etwa 3 bis 3,5 % freiem Natron, genügt. Da die Lauge zunächst reine Natronlösung ist, aber unvermeidbar durch die Einflüsse der Luft und die rein chemischen sowie elektrochemischen Vorgänge sich in der Richtung der früher angegebenen Zusammensetzung ändert, so bezeichne ich ihn als einfachen alkalischen Elektrolyten. Ich hatte auch gezeigt, dass und warum ein solcher allein zweckmässig und vollkommen hinreichend zur Entzinnung der Weissblechabfälle ist.

Eine Temperaturerhöhung vergrössert meist sowohl aus chemischen wie elektrochemischen Gründen die Stromausbeute, aber nicht immer. Zudem kann man technisch die Erwärmung des Elektrolyten nur bis zu einem gewissen Grade steigern, und schliesslich kommt als höchst wichtiger Umstand der in Betracht, welchen Einfluss die Badtemperatur selbst auf den Metallschwamm, hier das Zinn, ausübt. Die Erfahrung lehrt nun, dass diese auf die Struktur des Schwammes bei Differenzen von 10 bis 20° irgendwie hervorragend auffällig nicht, dann aber nicht nachteilig, sondern eher vorteilhaft wirkt. Eine annähernd konstante, 70° Cé. heisse Lauge für 190 bis 200 cbm ist immer eine sehr gute technische Leistung. Kleinere Versuche zeigen treffend, dass man bei fast Siedehitze, neben Beachtung anderer Umstände, das Elektrolytzinn durchweg weiss, kohärent und sehr fest an der Kathode sitzend, abscheiden kann. Im grossen geht es auch eine Zeit lang gut, dann aber tritt wieder Schwammbildung auf. Und solange ein Erfolg nicht konstant und durchschlagend ist, hat die betreffende Operation keinen grossen Wert. Es bliebe in diesem Falle als Wirkung möglichst hoher Elektrolyt-Temperatur nur die vergrösserte Stromausbeute als eine Resultante verschiedener Komponenten übrig. Um die Lauge in Grossbetrieben auf möglichst hohe Temperatur zu bringen, müssten verschiedene Zellenabteilungen mit je besonderer Anwärmeanlage vorgesehen werden. Geht man zu weit, so ist zu befürchten, dass sich der Zinnschwamm leichter oxydiert und als Stannat in die alkalische Lösung geht. Es wäre also auf der einen Seite mit relativ vergrösserter Stromausbeute Verlust auf der andern verbunden, so dass absolut vielleicht zu hohe Temperatur noch nachteilig wirken kann. Genaue, vergleichs- und zahlenmässige Angaben lassen sich hier nur schwer machen, da gleiche Verhältnisse in den abgelösten Zinnschwammmengen infolge verschiedener mechanischer Störungen kaum zu erzielen sind. Es empfiehlt sich daher für die Praxis eine Temperatur von etwa 60 bis 70° Cé.

Leitfähigkeitsmessungen, welche nach der bekannten Methode und den Apparaten mit Ostwaldschen Thermostaten an **alkalischen Elektrolyten von erwähnter Zusammensetzung** vorgenommen wurden, ergaben:

a) „Erhöhung der Temperatur sowie Wachstum des **freien Natrons** vergrössern die Leitfähigkeit; doch ist letztere Zunahme nicht direkt proportional dem Zusatz an freiem Natron, auch nicht der Temperaturerhöhung; sie ist zuerst am grössten, um dann zu fallen, und zwar wächst die Zunahme bei derselben Temperatur je verzögert proportional, dagegen bei verschiedenen Temperaturen zuerst für gleiche Intervalle proportional, dann stark verzögert, um endlich überhaupt fast Null zu werden", d. h. eine Temperaturerhöhung über 70° würde, bei einer Verdopplung des freien Natrongehaltes, also von z. B. 2 % auf 4 %, keine grössere Stromausbeute

geben, wenn nur auf die rein elektrochemischen Vorgänge, speziell infolge der Temperaturerhöhung, Bezug genommen wird. In absoluten Werten ausgedrückt, wächst die Leitfähigkeit pro 1^0 Cé. etwa 1,2 % i. M.

Auf alle Einzelheiten und Ergebnisse bei der Ausführung und betreffs der Zahl dieser Messungen, der Berechnung, der Apparatur einzugehen, würde zu weit führen. Auch kann ich nicht die einzelnen Ergebnisse der Zunahme der Leitfähigkeit in Prozent, auf den Elektrolyt von 60^0 Cé. bezogen, bei 65^0, 70^0 u. s. w. wiedergeben. Anschauliche Bilder erhält man durch graphische Darstellungen. Die Berechnungen und Folgerungen wurden natürlich auf Basis konstanten Gesamtnatrons und nur Zunahme des freien Alkalis ausgeführt. Die Resultate geben für die Praxis wertvolle Winke. Hier wie bei den folgenden Versuchen liegt also eigentlich nicht ein Elektrolyt, sondern ein Gemisch mehrerer, mindestens dreier Elektrolyten vor, und zwar teilweise von fast nicht dissociierten Salzen und solchen mit komplexen Ionen. Das Kation ist vorwiegend gemeinschaftlich, nämlich $Na^{\cdot}$. Die zur Berechnung verwendeten Formeln waren die bekannten. Das freie Natron wurde in Form abgemessener Mengen reinster konzentrierter Natronlauge bekannten Gehaltes zugegeben. Allen Versuchen lag dieselbe Ausgangslauge zu Grunde.

b) „Erhöhung der Temperatur sowie Wachstum des zinnsauren Natrons lassen die Leitfähigkeit zunehmen, aber nicht absolut, sondern nur im Maassstabe der Temperaturerhöhung. Absolut dagegen nimmt die Leitfähigkeit ab. Sie wächst zwar, aber nicht direkt proportional dem freien Natronzusatz, weil das Stannat in verdünntem Alkali gelöst und in dieser Form dem Elektrolyt zugesetzt war — die vorhandene Alkalimenge wurde jedesmal auf Basis obiger Ergebnisse in Abzug gebracht —, sondern starkverzögert, d. h. mit steigendem Stannatgehalt nimmt die Leitfähigkeit trotz Temperaturzunahme umgekehrt proportional zu, aber nicht konstant."

Für die Praxis folgert daher: Möglichst hohe Temperatur und grosser Gehalt an freiem Natron, um die Wirkung des Stannats abzustumpfen, oftmalige Erneuerung des Elektrolyten, resp. kontinuierliche Regeneration, soweit es der Betrieb und die Rentabilitätsfrage zulassen. Letzterenfalls erhöht sich bei konstantem Gesamtnatron vorwiegend das freie Natron und damit die Stromausbeute.

Bei den Messungen wurde für konstantes Gesamtnatron gesorgt. Das an Zinnoxyd gebundene wurde in Form abgemessener Mengen von Stannatlösung bekannten Gehaltes zugesetzt und wuchs entweder auf Kosten des freien oder an Kohlensäure gebundenen Natrons. Natürlich wurden die diesen Salzen entsprechenden Werte der Leitfähigkeit in Bezug des Einflusses auf die der Berechnung in Betracht gezogen. Besser und korrekter wäre es gewesen, dem Elektrolyten chemisch reines Stannat allein zuzusetzen; aber einmal ist solches in absoluter Reinheit kaum darstellbar, anderseits würde der eine oder andere Faktor, z. B. das Gesamt-Natron, sich ändern und bei der Berechnung in Betracht gezogen werden müssen.

c) „Erhöhung der Temperatur und Wachstum des kohlensauren Natrons zeigen relativ keine Zunahme der Leitfähigkeit, nur absolut auf Kosten der Temperaturerhöhung, wie vorher beobachtet."

Bei diesen Versuchen blieben freies und zinnsaures Natron konstant; mit Wachstum des Gehaltes an Soda ging das des Gesamtnatrons Hand in Hand. Für die Praxis folgt zunächst bezüglich Widerstand des Elektrolyten, dass der Sodagehalt ziemlich belanglos ist, sowohl für grössere Temperatur und Konzentration. Lässt man aber das Gesamtnatron konstant, so kürzt sich natürlich zunächst der Betrag an freiem als wichtigster Faktor für gute Leitfähigkeit, d. h. diese nähme ab. Dazu kämen Umstände, die sogar eine Ausscheidung von Zinnoxydhydrat bewirken können, worauf ich schon früher hinwies. Der Widerstand vergrössert sich, Stromausbeute nimmt ab, das Bad wird verschmiert, der Schwamm verunreinigt, kurz, fast alle Nachteile eines alkali-elektrochemischen Prozesses können hier auftreten. Wächst das kohlensaure Natron anderseits auf Kosten des zinnsauren, so nimmt die Leitfähigkeit zu. Dieser Fall direkt ist aber praktisch unmöglich.

Messungen an Elektrolyten, die durch Stehen an der Luft nur Kohlensäure absorbierten, wodurch Na_2O an CO_2 auf Kosten des freien wuchs, also Verhältnisse, wie sie die Technik wirklich bringt, zeigen eine ganz bedeutende Abnahme der Leitfähigkeit, welche um so kleiner ist, je höher die Temperatur, und welche direkt aus der Bestimmung des noch vorhandenen freien Natrons und Berücksichtigung dessen Verhaltens bezüglich des Widerstandes nach a) abgeleitet werden kann. Zwei Betriebslaugen mit gleichem freien, aber verschiedenem kohlensauren, sowie demselben gesamten Natron zeigen fast gleiche Leitfähigkeit, wenn Einflüsse verschiedener Stannatmengen nicht zur Geltung kommen.

Messungen bezüglich des Einflusses der gelösten Farbstoffe, Seifen u. s. w., waren nicht vorgenommen worden. Versuche, aus den tabellarisch zusammengestellten und graphisch wiedergegebenen Ergebnissen und Folgerungen die Beschaffenheit des Elektrolyten abzuleiten, speziell in Hinsicht auf dessen Analyse, führten zu keinem einwandsfreien Resultat, auch nicht mit Anwendung von Umrechnungen. Die Lauge ist zu zusammengesetzt. Diesen Misserfolg musste man bei der Ueberlegung voraussehen, dass hier mehrere Elektrolyten mit verschiedenem Anion und Kation vorliegen, infolgedessen Ionenbeweglichkeiten, Dissociationsgrad und isohydrische Einflüsse mannigfaltig gegenseitig sich beeinflussen und aufeinander wirken müssen.

Das **Gesamtergebnis** lässt sich wohl dahin zusammenfassen, dass die Temperatur möglichst hoch, der Betrag an freiem Natron ebenso, der an zinnsaurem dagegen recht klein sein soll. Dieses Resultat hat in Verbindung mit der Zweckmässigkeit und Rentabilität der Wirkung und Erhaltung des Elektrolyten zu einer Lauge von oben erwähnter, möglichst konstanter Zusammensetzung und Temperatur geführt.

VII. Kombinierte alkalische Elektrolyte.

Unter diesen verstehe ich solche, welche neben Alkali als Hydroxyd, Karbonat und Stannat, noch andere Verbindungen enthalten, speziell diejenigen, welche gern Doppelsalze bilden und in gelöstem Zustand komplexe Ionen liefern. Da die Doppelverbindungen in der Elektrolyse eine grosse Rolle spielen und fast stets bezüglich der Dichtigkeit und des krystallinischen Habitus auf das abzuscheidende Metall vorteilhaft wirken, so versuchte man auch in der Entzinnung der Weissblechabfälle dem alkalischen Elektrolyten solche Doppelsalz bildende Körper zuzusetzen. Auf diese Weise entstanden die verschiedensten möglichen und unmöglichen Rezepte, speziell für die galvanische Verzinnung bestimmt. Solche Verbindungen sind hauptsächlich neben Cyankalium die oxal- und pyrophosphorsauren Salze. Nicht besonders wegen der Doppelsalzbildung, sondern aus anderen, teils auf rein chemisch wirkenden Reaktionen beruhenden Gründen, teils aus solchen der Widerstandsverringerung hat man Salze zugesetzt, wie z. B. Chlornatrium, Natriumsulfat, Ammonsalze. Während die oben genannten schon aus finanziellen Bedenken, dann wegen äusserst schwieriger Regeneration, vor allem aber wegen der ungleich geringeren Wirkung im Grossbetrieb als bei kleinen und Verzinnungsversuchen schon ausser acht gelassen werden sollten, so dies noch um so mehr, als Eisen und Blei gerade sehr gern lösliche und schwer auf gewöhnlichem Wege zersetzbare Doppelsalze bilden. In der Praxis würde man also bei CNK-haltigem Elektrolyten sehr bald eine Lauge erhalten, die Eisensalz neben Ferrat als Cyandoppelsalz u. s. w., gelöst und ungelöst, in mehr oder minder grossen Mengen enthielte. Es wäre nicht unmöglich, dass man, je nach Gehalt die höchst abgenutzte Lauge auf Eisencyanverbindungen erfolgreich verarbeiten könnte, aber das ist hier zunächst weder Zweck, noch ist diese Aufarbeitung zu kostspielig. Eisen und Blei würden bei der von mir vorgeschlagenen Regeneration mit Kohlensäure als Cyanat des Natriums nicht einmal gefällt werden, zudem ist es möglich, dass das Blei selbst bei Oxydation eventuell vorhandener ferrocyanwasserstoffsaurer Verbindungen, zumal in der Hitze, als Bleisuperoxyd nach

$$Na_2 PbO_2 + Na_6 Fe_2 Cy_{12} = PbO_2 + Fe_2 Cy_{12} Na_8$$

ausgefällt würde, d. h. der Zinnschwamm verunreinigt sich nicht nur mit Fremdmetallen, sondern speziell auf dem Zellboden sogar mit fremden Oxyden, was in jeder Beziehung für die Verhüttung einen Nachteil bildet, vorausgesetzt, dass diese Salze überhaupt vorliegen,

deren Möglichkeit aber nicht abgeleugnet werden kann. Anderseits werden die Cyanalkalien schon durch Kohlensäure in Blausäure und kohlensaures Alkali zersetzt. Wohin sollte das bei der Regeneration führen? Ueberhaupt gestaltete sich der ganze Betrieb in hygienischer Beziehung nach jeder Seite hin recht gefährlich, und es besteht noch die Frage, ob für einen elektrochemischen Grossbetrieb mit derartigen Elektrolyten eine Konzession überhaupt zu erlangen wäre. Die Cyandoppelsalze des Eisens u. s. w. würden zwar bei Gegenwart genügend Cyankaliums und freien Natrons klar gelöst bleiben, es ist aber nicht ausgeschlossen, dass bei Gegenwart von Chlornatrium sich lösliche Eisenoxydsalze bilden, die infolge chemischer Umsetzung einen Niederschlag von Eisenoxydulhydrat und Oxydhydrat verursachen können, welche nicht nur den Elektrolyt verschmieren, sondern den ganzen Zinnschwamm höchst verunreinigen. Auch kann Blei als in *CNK* unlösliches Cyanblei eventuell ausfallen und im Alkali-Ueberschuss gelöstes Blei mit Eisen in Reaktion treten und als Ferrocyanblei ausfallen. Endlich werden die bekannten Reaktionen zwischen den Ferro-, resp. Ferricyaniden und Ferro-, resp. Ferricyanaten mit Eisenoxydul- und Oxydsalzen und damit Niederschläge eintreten, Verhältnisse, wie sie im Grossbetrieb viel eher und leichter entstehen können, zumal bei elektrochemischen Prozessen, die ganz anderer Natur sind wie nur bei einer einfachen galvanischen Zelle; es ist daher um so mehr zu verwundern, dass neuerdings wiederholt der Zusatz von Cyankalium empfohlen wird. So besteht das Bad eines Verfahrens zur Herstellung von Silber-, Zinn-, Blei- und Goldniederschlägen unter Benutzung von Aluminium- oder Magnesiumkontakten (D. R.-P. 128318, Zusatz zum Patent 127464. Electro-Metallurgie, G. m. b. H. in Berlin) aus Cyanalkalilösung im Verein mit Pyrophosphat oder Phosphat der Alkalien. Ferner hat das D. R.-P. 128319 und Zusatz zum Patent 127464 (Electrometallurgie Berlin, G. m. b. H. in Berlin) zum Gegenstand den Zusatz von Cyankali in einer gerade zur Reinerhaltung des Kontaktes erforderlichen Menge; es sollen nämlich unter Benutzung von Aluminium- oder Magnesiumkontakten, Kupfer-, Zink-, Messing-, Bronze- u. s. w.-Niederschläge hergestellt werden. Endlich wendet Jules Meurant, Lüttich, Bäder zwecks Verzinnung und Verzinkung an, die neben der wässerigen Chloridlösung des abzuscheidenden Metalls noch Alkalikarbonat, Ammoniumchlorid, sowie Zucker und Gelatine enthalten (Amerik. Patent 694658). Allerdings ist ja nicht zu vergessen, dass es sich hier um mehr galvanoplastische Verfahren handelt, dass Lösungen und Anoden rein sind, dass die Stromverhältnisse ganz andere als bei einem elektrochemischen Prozess von der Art der Weissblechentzinnung und Metallabscheidung sind, wo die Abfälle sich ungleichmässig verhalten und Fremdkörper in Lösung gehen müssen, wo der ganze Betrieb nicht so in jedem Stadium verfolgt werden kann wie in der Galvanoplastik, wo speziell die Eisensalze, in Reaktion mit Phosphaten und Pyrophosphaten, den Prozess stören, Bad und Elektrolytmetall verunreinigen würden, kurz, für die hier in Frage kommende Art der Abfallverarbeitung werden die Verhältnisse um so verwickelter und die Bäder und Abscheidungen um so unreiner, je kombinierter der Elektrolyt. Auch ist es sehr schwierig, für solche eine gleichmässige kontinuierliche Zusammensetzung zu erzielen, und wo der Elektrolyt nicht soweit wie möglich gleichmässig ist, wird auch der glatte, regelmässige Betrieb leiden. Thatsächlich ist ein solcher mit einfachen Elektrolyten von der bereits mehrmals erwähnten Kombination und Temperatur den **Laugen** mit Phosphat-, Cyan- u. s. w.-Verbindungen für die Praxis mindestens ebenbürtig, es wird ziemlich das Gleiche, wenn auch noch nicht absolut Vollkommenes, erreicht.

Ebenfalls sind Versuche angestellt worden, dem alkalischen Elektrolyten Zinnsalz $= Sn\,Cl_2 + 2\,H_2O$ zuzusetzen. Dies würde auf eine Zugabe von Chlornatrium herauskommen, da

$$4\,Na\,OH + 2\,Sn\,Cl_2 = 4\,Na\,Cl + H_2O + Sn_2O(OH)_2$$

und $Sn_2O(OH)_2 + 2\,Na\,OH = Na_2\,Sn_2\,O_3$ als Zinnoxydulnatron $+ 2\,H_2O$

oder direkt $6\,Na\,OH + 2\,Sn\,Cl_2 + 4\,H_2O = 4\,Na\,Cl + 7\,H_2O + Na_2\,Sn_2\,O_3$.

Das Zinnoxydulnatron ist löslich. Bei der Regeneration mit Kohlensäure ist diesenfalls zu beachten, dass Zinnoxydulhydrat ausfällt $= Sn_2O(OH)_2$ oder $H_2\,Sn_2O_3$ und nicht $Sn(OH)_2$.

Also $Na_2 Sn_2 O_3 + CO_2 + H_2 O$
$= Na_2 CO_3 + H_2 Sn_2 O_3$
$= Na_2 CO_3 + (OH)_2 O Sn_2$;
und nicht $Na_2 Sn_2 O_3 + CO_2 + 2 H_2 O$
$= Na_2 CO_3 + Sn_2 O_4 H_4$
$= Na_2 CO_3 + 2 Sn (OH)_2$.

Bei der Analyse solcher Präparate und der Konstitutionsermittlung ist also auch darauf Rücksicht zu nehmen.

Ferner hat man auch alkalische weinsäurehaltige Zinnsalzlösungen zugegeben, wobei die ausfallende α-Zinnsäure durch das überschüssige freie Alkali sich stets als gewöhnliches Stannat löst. Dabei resultiert stets mit Chlornatrium.

Ebenso habe ich Versuche angestellt mit Zusatz von Glaubersalz, Zinnsalz und Pinksalz zu überschüssiger Lauge. Die zuerst auftretende Fällung verschwindet, zumal beim Erwärmen und in Gegenwart überschüssigen Alkalis, bald wieder. Aehnlich dem ersten Stadium der Reaktion wirken Ammoniumnitrat, Cyankalium. Es wird aber in keiner Beziehung irgend ein derartig bedeutender Vorteil erreicht, der Veranlassung gebe, diese Verhältnisse in die Wirklichkeit zu übertragen. Zudem wird das Sulfat wie das Chlorid bei der Elektrolyse nachteilig als eisenlösend wirken, auch sind z. B. Ammonnitrat und Cyankali zu teuer.

Ich hatte oben erwähnt, dass Meurant seinem Bad extra kohlensaures Natron zusetzt; dasselbe thut auch Mies (D. R.-P. 113452) bei seiner Verzinnung und Verbleiung ohne Stromzufuhr in heisser alkalischer Lösung von bestimmter Konzentration. Er setzt für das Bleibad noch Cyankalium zu, für das Zinnbad aber verwendet er Aluminiumchlorid, Soda, Aetznatron und Zinnsalz in bestimmten Mengen. Wenn diese beide absichtlich die Zugabe von Soda machen, so ist nicht zu vergessen, dass damit auf indirektem Wege zu weiter nichts als α-zinnsaurem Natron gelangt werden soll. Besondere Vorteile bringt das kohlensaure Natron an und für sich nicht, und es darf daher auch nicht der falsche Schluss gemacht werden, dass Gegenwart von Alkalikarbonat im Aetznatronelektrolyt nur vorteilhaft wirken könne. Wenn dies der Fall wäre, so könnten wir den Einflüssen der kohlensäurehaltigen Luft nur dankbar sein, und es wird oft genug der Fall eintreten, wo der Elektrolyt bei Aetznatron und der Soda unbeabsichtigt dieselbe Zusammensetzung wie nach „Mies" erhält. So aber geht auf Kosten des freien Natrons Energie und damit Zeit und Geld verloren. Das Verfahren Meurants ist wegen der Elektrolytenzusammensetzung überhaupt nicht für die Entzinnung von Weissblechabfällen übertrag- und anwendbar, auch viel zu teuer.

Am billigsten, zweckmässigsten, einfachsten und am ehesten für Grossbetriebsverhältnisse zu billigen ist noch der Zusatz von Chloralkali. Ich habe mich schon oben und an anderen Orten bereits kritisch genügend darüber ausgesprochen, zudem sind die vorteiligen Einflüsse genügend bekannt, so dass ich wohl unterlassen kann, auf Zweck, Erfolg und Nachteile nochmals einzugehen. Betreffend der Regeneration, speziell was den Gehalt an Chlornatrium angeht, ist zu erwähnen, dass dieser leicht kontrolliert und konstant gehalten werden kann, und zwar auf verschiedenem Wege, ohne selbst das Gesamtnatron im Wert zu verändern.

Behandelt man Weissblechabfälle elektrolytisch mit einer etwa zehnprozentigen Chlornatriumlösung allein, und zwar bei 60 bis 70° C. und 1,4 Volt Spannung, so erhält man einen Niederschlag von Zinnoxydhydrat, der sich bald zusammenballt und niedersetzt. In 20 Minuten ist die Entzinnung schon fast beendet, obgleich eine Ausscheidung von metallischem Zinn nicht stattfand. Nach einer halben Stunde unter obigen Verhältnissen geht bereits stark Eisen in Lösung, zudem scheiden sich zersetzte Eisensalze aus. Praktisch würde man jetzt zweckmässig die Lösung mit Salzsäure abstumpfen, um sowohl den Wert der Chlorionen wieder auf den alten konstanten Betrag zu bringen, und damit auch die Ausscheidungen wieder aufzulösen und den Elektrolyt zu klären. Säuert man noch dazu schwach salzsauer an, so ist die Entzinnung gegen neutrale Kochsalzlösung eine viel intensivere. Bei niederer Spannung scheidet sich weiss und kohärent der Zinnschwamm ab. Eine 10 % $NaCl$- und 2 % HCl-haltige Lösung gab gute, gleichmässige Resultate bei 60 bis 70°. Besonders im Anfang, bei möglichst niedriger Spannung, war die Entzinnung tadellos, rasch, vollständig, das Metall kompakt und silberweiss, sowie rein. Aber schon nach mehreren Versuchen, be-

sonders in grösserem Maassstabe, treten die alten bewussten Nachteile auch hier ein. Der Verbrauch an Chlor-Ionen ist zudem stetig zu ersetzen. Da bei diesem Vorgang mehrere Reaktionen mit dem Zinn der Abfälle gleichzeitig stattfinden, so verläuft er sehr schnell; bei reinem, frischem Elektrolyt und etwa 70° Cé. ist die Entzinnung bei kleinen Versuchen in 5 Minuten eine vollständige. Der fragliche Elektrolyt hat Aehnlichkeit mit dem von Quintaine und Nauhardt (D. R.-P. 118358 und Franz. Patent 315019). In den elektrochemischen Entzinnungsbetrieben aber, wo neben Chlornatrium noch vorwiegend freies Alkali vorhanden ist, wird es zuvörderst zu einer Ausscheidung von Zinnoxydhydrat nicht kommen, da dieses als Stannat sich löst, ebenso das Eisen als Ferrat, Blei als Plumbat u. s. w. Aber es ist sicher, dass, abgesehen von der grösseren Verunreinigung, die Bildung von Stannat, der Verbrauch an freiem Natron grösser ist, als bei reinem Aetznatronelektrolyt, dass man darauf bedacht sein muss, dass stets genügend freies, und zwar mehr freies Alkali als bei Elektrolyten ohne Kochsalz-Zusatz vorhanden ist; mit anderen Worten: die Betriebslauge muss öfter erneuert, die Regeneration stärker betrieben werden. Da das Zinn aus der Stannatlösung nicht im Maassstabe seiner Lösung ausgeschieden wird, so kommen nicht nur die oben erwähnten Verhältnisse zur Geltung, als es auch überhaupt die Frage ist, ob durch dieses Defizit der Energie die Stromausbeute sich eben wirklich durch die bessere Leitfähigkeit infolge Alkalichloridzusatzes u. s. w. nicht ausgleicht. In der That war die Ausbeute für meinen Elektrolyten bei 70° Cé. gegen einen solchen mit 5 bis 10% *NaCl*, auf die Lauge bezogen, nach Um- und Rückrechnung für Elektrolytzinn dieselbe, nämlich 62 bis 64%. Berücksichtigt man dazu alle Nachteile: grössere Kosten, stärkere Verunreinigung von Elektrolyt und Metall, schwierigere Regeneration, unter Umständen bei grosser Abnutzung der Lauge sogar Ausscheidung von Zinnoxydhydrat, damit bedeutende Verminderung der Ausbeute u. s. w., so kommen die wenigen unbedeutsamen Vorteile absolut nicht in Betracht, d. h. der **Kochsalz-Zusatz zum alkalischen Elektrolyt ist zu vermeiden.** Wäre der Elektrolyt schwefelsauer, so wäre die Gegenwart von Alkali- oder Ammonchlorid vielleicht eher zu billigen.

An dieser Stelle möchte ich noch einige Bemerkungen zum Verhalten von Weissblechabfällen, Legierungen u. s. w. bei der Elektrolyse mit Aetzalkali- und auch andersartigen Lösungen anknüpfen.

Ich hatte schon früher bemerkt, dass die Entzinnung nach dem Stannatverfahren glatt und bei normaler Stromausbeute, je nach der Art des Rohmaterials, i M. bis auf 0,5 bis 0,7% geht. Bei weiterer Elektrolyse, allerdings schon unter Verlust von Zeit und Kraft, kann man die Entzinnung bis auf etwa 0,4% *Sn* treiben, wobei die Rentabilität immer noch maassgebend ist; auch kann oft 0,2% erreicht werden. Dieser Grenzwert ist jedoch nicht als konstantes Endziel der elektrolytischen Behandlung hinzustellen, denn das würde zu unerquicklichen und unrentablen Betriebsverhältnissen führen. Klar ist es, dass das Zinn bei 0,2% schon als Eisenlegierung, als sogen. Härtling vorhanden ist, vorausgesetzt, dass das Weissblech gleichmässig und äusserlich anscheinend total entzinnt wurde. Immerhin hat man bestenfalls auf 12 bis 20% Verlust von dem absoluten Zinngehalt der Weissblechabfälle zu rechnen. Diese Thatsache fällt aber auch bei anderen Verfahren nicht weg; sie tritt dort vielmehr noch weit mehr hervor; sie sollte aber bei der Kalkulation und bei Betriebsberechnungen in gebührender Weise berücksichtigt werden. Dass wohl unter Verlust an Zeit und Strom auch das letzte Zinn von den Abfällen gewonnen werden könnte, daran zweifle ich nicht; lässt sich doch eine Härtlingsplatte als Anode mit Aetzkali bei denselben Verhältnissen sehr schön und quantitativ entzinnen. Diesenfalls, bei z. B. etwa 73% Zinn-, 26% Eisen- und 1% Bleigehalt, ist nur für lebhafte Bewegung des Elektrolyten und eine Anordnung zur Zurückhaltung des Anodenschlammes zu sorgen. Dass allerdings Eisen sich mit löst, ist nicht zu vermeiden und zu verhindern.

Ueber Salzsäure als Elektrolyt sprach ich schon an anderer Stelle. Schwefelsäure, saure Alkalisulfate, auch Bleisulfat in Natriumacetat-Lösung und ähnliche Lösungen bei der Entzinnung in der einen oder anderen Weise zu verwenden, ist speziell bei der Raffination

von Rohzinn, der Extraktion von Legierungen und der elektrolytischen Entzinnung von Nebenprodukten, z. B. Härtlingen, absolut ausgeschlossen; besonders zeigen sich die Nachteile, wenn der anodische Körper mehr als 3 % bleihaltig und die Lösung gesättigt ist, sowie die Behandlung in der Wärme vor sich geht. Die Schwierigkeiten, die sich bei Verwendung von Glaubersalz als Elektrolyt zeigen, treten bei der von Alkalibisulfaten auch bald auf. Bei schwefelsaurer Lösung — 8 % H_2SO_4 gab 73 % Stromausbeute — ist besonders auf ganz bestimmte Konzentration, Temperatur und Stromstärke zu achten, soll einigermaassen krystallinisches Elektrolytzinn gewonnen werden; doch ist es sehr schwierig, dauernd gleichmässige Verhältnisse zu erhalten.

VIII. Die gewerbliche Anlage, Apparatur.

Der ganze Betrieb ist in fünf Teile zerlegbar, nämlich Kessel- und Maschinenhaus, Vorbereitung der Weissblechabfälle mit der eigentlichen Entzinnung, die Anlage zur Regeneration des Elektrolyten, Abspülung und Nachbehandlung der entzinnten Abfälle; Verarbeitung, Verhüttung des Zinnschwammes, sowie Raffination des Elektrolytzinns. Die Grösse des Werkes hängt von dem Quantum der zu verarbeitenden Abfälle ab. Auf alle Details einzugehen, ist weder hier möglich noch erforderlich. Zweckmässig richtet man das Hauptgebäude derartig ein, dass im Erdgeschoss oder Keller das Rohmaterial lagert, wo zugleich die Füllung der Körbe stattfindet. Diese werden durch irgend ein Fördermittel nach dem überliegenden Raum mit der elektrolytischen Entzinnungsanlage gebracht und, auf einem etwa auf auf Schienen gleitenden Wagen besonderer Konstruktion, die darin besteht, dass am Boden zur Aufnahme von Lauge zwecks Vermeidung von Verlusten noch ein Sammelgefäss angebracht ist, den einzelnen Zellen zugeführt. Ungefähr central über diesem Raum ist das Hochsammelbassin aufgebaut, unten im Keller auf etwa analoger Stelle das andere, welches zur Aufnahme der ablaufenden Elektrolytmengen dient. Die Kommunikation der einzelnen Zellen, den Lauf, die Beförderung und Regeneration des Elektrolyten habe ich schon oben beschrieben. Letztere bildet, wie auch bereits erwähnt, eine besondere Anlage für sich. Sie ist dem Hauptbetrieb möglichst nahe zu legen, um Wärmeverluste zu vermeiden. Nach der Entzinnung hebt man die Körbe aus den Bädern, lässt ablaufen, befördert sie auf oben beschriebenen Wagen zum in demselben Stockwerk gelegenen Spülbottich, welcher in kontinuierlicher Verbindung mit den zugleich als Vorwärmer dienenden Sammelbassins steht, hebt die Körbe samt Inhalt aus und behandelt sie zur möglichst intensiven Reinigung durch Waschen nochmals mit heissem Wasser in Form von Sprühregen unter Druck. Nunmehr werden die Körbe durch Stürzen ihres Inhalts entledigt, das Schwarzblech aber je nach Wunsch der Abnehmer lose verpackt, zumeist durch Pressen oder Dampfhämmer zu Ballen oder Paketen geformt. Die Anheizung und Speisung der Sammelbassins hatte ich ebenfalls bereits besprochen. Die in dem Elektrolyt entstehenden Niederschläge, sowie das Elektrolytzinn werden durch Filtration oder Absetzen, besonders beim Leeren und Reinigen der grossen Sammelbassins, der Zinnschwamm in den Bädern durch Ausschalten des Stromes, Ablassen des Elektrolyten und Abkratzen und Abstemmen von den Kathoden gewonnen. Die Verhüttungsanlage setzt sich aus Vorrichtungen zum Waschen und Trocknen der verschiedenen schlammförmigen Niederschläge, des Zinnoxydhydrats, des Zinnschwammes u. s. w., aus Presse für diesen letzteren, aus Flamm-, Schacht- und Saigerofen, sowie diversen Schmelz- und Raffinierkesseln zusammen. Auf diese Anlage komme ich im nächsten Kapitel eingehender zu sprechen. Hierher gehört auch die Verarbeitung der Nebenprodukte, als Schmelz- und Saigerrückstände, der Schlacken, des Flugstaubes u. s. w. Es kann nicht genügend darauf aufmerksam gemacht werden, zwecks Vermeidung von Laugenverlusten sowie Produktion unreinen Metalls und unreiner Präparate, die Waschprozesse möglichst intensiv zu betreiben. Bei der spezifischen Schwere der Rohmaterialien, der Neben- und Hauptprodukte, besonders aber wegen des grossen Volumens, das die Weissblechabfälle und die Schwarzbleche einnehmen und dadurch grössere Transportunkosten verursachen, kann es nur im Interesse der Rentabilität eines im grossen Stil betriebenen Werkes liegen, direktesten und unmittelbarsten Anschluss an Schienen und Wasserwege zu haben.

In folgendem will ich noch etwas näher auf die Apparatur der Zellen eingehen. Als Anode dienen ja die Weissbleche, als Kathoden Eisenbleche oder direkt die eisernen Bäderwandungen. Eisen ist noch das beste, billigste und zweckmässigste Elektrodenmaterial, wenn auch noch nicht vollständig einwandsfrei. Die Zellen selbst werden direkt mit der negativen Leitung, Kupferstangen oder -röhren, welche isoliert auf den Längsseiten der Bäder aufliegen, mit der positiven verbunden. Die mit den Weissblechfällen gefüllten Körbe werden von solcher Grösse und Gewicht genommen, sowie derartig belastet, dass noch eine leichte Hantierung möglich ist, Die Zahl der Körbe pro Zelle steht nach Belieben frei, z. B. drei Stück pro Bad. Ihre Form ist genau der der Zellen angepasst. Der Inhalt der eingehängten Körbe kann zum Badvolumen etwa 3:5 betragen; es bleibt so genügend Raum zwischen den Elektroden zur Kurzschlussvermeidung. Ausserdem ist der Widerstand des Elektrolyten auf ein Minimum reduziert. Sie selbst bestehen aus starkem eisernen Drahtnetz, ziemlich grossmaschig, mit kräftigen Winkeleisen eingefasst. Oben sind diese Leisten hakenförmig umgebogen, um die Körbe ohne weiteres, auf die Leitung der Kupferstreifen aufliegend, mit dem positiven Strom in Kontakt zu bringen. Die Körbe werden unmittelbar nebeneinander eingehangen, zuweilen kann zur Vergrösserung der Kathodenfläche zwischen je zwei noch eine eiserne Platte angebracht werden. Dann sind zur Vermeidung von Kurzschlüssen die Körbe entsprechend auseinander zu rücken, und die Bedienung der Zellen erfordert mehr Aufmerksamkeit. Der Elektrodenabstand verändert sich dabei zur Hauptsache nicht. Wegen der Beschaffenheit der Weissblechabfälle und der Unmöglichkeit im Grossbetrieb, die Anodenkörbe gleichmässig zu belasten, indem z. B. gleiche Quanten der Elektrolyse unterworfen werden, ist es nicht möglich, pro Bad konstante Anodenflächen zu haben. Aus diesen und anderen Gründen schwanken auch stetig die Stromverhältnisse. Nur aus der Gesamtheit von Tag zu Tag kann man bestimmte Schlüsse ziehen. Elektrolyt-Zu- und Abführung sind isoliert anzubringen und mit den betreffenden Hauptleitungen zu verbinden. Auf einen Korb bei 3 cbm Badinhalt rechnet man etwa 50 kg Weissblechabfälle, für die Geschwindigkeit der Strömung des Elektrolyten haben sich besondere Anhaltspunkte nicht ergeben. Hervorzuheben ist, dass das Ablaufrohr mit Siebvorrichtung und Ueberlauf zwecks Zurückhaltung der frei umherschwimmenden Zinnschwammpartikel in der einen oder anderen Weise versehen ist. Diaphragmen werden nicht verwendet. Auf die elektrotechnische Anlage einzugehen, gehört nicht hierher.

IX. Die eigentliche Entzinnung, sowie Gewinnung und Art der fertigen und verhüttbaren Produkte.

Die Zeitdauer der vollständigen Extraktion der Weissblechabfälle ist neben der Stromstärke hauptsächlich von der Temperatur und Stärke des Elektrolyten sowie der Beschaffenheit des Rohmaterials selbst abhängig. Bezüglich des letzteren habe ich mich eingangs dieser Arbeit schon ausgesprochen. Unter normalen Verhältnissen, d. h. bei keinen Betriebsstörungen, bei gleichmässiger Temperatur und Zusammensetzung des Elektrolyten und ziemlich homogenen Abfällen dauert die Entzinnung bei einer durchschnittlichen Badklemmspannung von 1,5 Volt etwa 5 bis 7 Stunden, d. h. 9000 Tonnen jährlicher Verarbeitung bedürften bei 300 Arbeitstagen kontinuierlichen Betriebes eine Anlage von etwa 50 Zellen von etwa 3 cbm Inhalt mit je drei Körben und einer Füllung von etwa 50 kg pro Korb. Da aber immer einige Zellen zwecks Reinigung, Neubesetzung mit Anodenmaterial u. s. w. ausgeschaltet sein werden, kann man ihre Zahl auf etwa 60 erhöhen. Ueber die Begleiterscheinungen während und die Kennzeichen der Beendigung der Elektrolyse habe ich schon gesprochen. Im Verlauf des Prozesses sind die Abfälle wiederholt mit eisernen Gabeln durchzustechen und aufzulockern. Der Kontakt bei erwähnter Apparatur ist gut, besondere bleibende Widerstände nicht vorhanden. Es ist sehr wichtig, dass die Weissblechschnitzel recht aufgelockert sind, damit dem Eindringen des Elektrolyten in die Mitte des Korbinhaltes keine natürlichen Widerstände entgegenstehen; ferner müssen die Abfälle möglichst unter Lauge stehen. Deren anodische Behandlung in Körben aus Eisen — Holz ist unpraktischer, verkupfertes Gewebe teurer und

zwecklos — hat sich als die einfachste und billigste Form erwiesen, ein Bedürfnis nach selbstthätiger maschineller Beschickung der Bäder durch komplizierte Apparate u. s. w. hat sich bei dem Stannatverfahren nicht gezeigt, die Einteilung der Bedienung des Betriebes ist einfach. Ein solcher für 9000 Tonnen braucht bei Schichtwechsel für eine solche etwa 25 bis 30 Mann alles in allem. So einfach die Anordnung und Apparatur der beschriebenen Zellen ist, so zahlreiche Mängel weisen sie dennoch auf. Da Entzinnung und Abscheidung in einem Bad als durchführbar und an für sich vorteilhaft vorgenommen werden können, die Reinigung der Zellen wöchentlich ein Mal geschieht, so ist ersichtlich, dass der Zinnschwamm kontinuierlich nicht nur chemisch, sondern auch mechanisch verunreinigt wird, und zwar sowohl durch die Beimengungen der Abfälle als besonders derjenigen, welche der Elektrolyt von der Regeneration und den Blechen aus anderen Bädern u. s. w. mit sich führt. Zu den mechanischen Verunreinigungen gehört vorwiegend aber auch feinster Zinnschwamm, der von den Zellenwandungen losgelöst durch die Bewegung des Elektrolyten und beim Einsetzen und Ausnehmen der Körbe in noch kleinere Partikel zerlegt und überall hin mitgerissen wird. Es empfiehlt sich daher im Interesse der Vermeidung von Verlusten — solche können speziell natürlich bei der Herausnahme des Anodenmaterials statthaben — an verschiedenen Stellen des Betriebes Filtrationsanlagen zu errichten, dadurch werden Elektrolyt, Haupt- und Nebenprodukte reiner, die Bassins und Zellen verschlammen weniger, kurz, es werden Kosten und Zeit gespart. Da in den Bädern gewissermaassen eine Stauung der Lauge stattfindet, so ist der am Boden befindliche Zinnschwamm weit mehr verunreinigt als der an den Wänden und eingehängten Kathoden. Letztere sind insofern vorteilhaft. Es ist daher zu raten, den Schwamm in drei Partieen zu zerlegen und getrennt zu behandeln. Der Erfolg macht sich in grösserem Gewinn, relativ einfacherer Arbeit und reineren Produkten bemerkbar. Diese drei Sorten sind der Schwamm, resp. Schlamm am Boden, der Schwamm an den Zellenwänden und schliesslich das an diesen nur mit Gewalt loszulösende kompakte metallische Elektrolytzinn von grosser Reinheit.

Ich habe Versuche gemacht, den Boden der Zellen zu isolieren und den letzteren trapezförmigen Querschnitt zu geben, so dass sich auf diesen nur etwas zinnhaltiger, zumeist aus Eisenabfällen und Sand bestehender Rückstand vorfand und bezüglich der Reinheit der so an den Kathoden gewonnenen Produkte sehr gute Resultate erzielte, auch sonst keine Nachteile empfand. Ich bin fest überzeugt, dass hier noch viel verbessert werden kann. Die Aenderung z. B nach meinem Vorschlag ist leicht und ohne grosse Kosten ausführbar.

In der Praxis hat man sich auch vergebens bemüht, die gelösten metallischen Verunreinigungen, als Eisen, Blei u. s. w., mit Schwefelnatrium in besonderen Gefässen niederzuschlagen. Obgleich diese Versuche nach gewisser Richtung hin erfolgreich sein müssen, so waren die Mengenverhältnisse und die Art des Zusatzes, die Methodik unrichtig gewählt. Die Sulfide sollten sich ausscheiden uud absetzen. Man übersieht aber dabei den stark alkalischen Charakter des Elektrolyten, sowie die Eigenschaft genannter Sulfide, mit Schwefelnatrium teilweise in Alkali lösliche Doppelverbindungen zu geben. Zweckmässiger ist es, gelbe Schwefelnatrium- oder -kalilösung zu nehmen. Die Temperatur des Elektrolyten käme der Fällung zunächst ja sehr zu statten, dann müsste aber Abkühlung folgen; es ist nicht möglich, auf diesem Wege eine chemische Aufarbeitung des Elektrolyten zum speziellen Zweck der Enteisen- und Entbleiung herbeizuführen. Zinn, teilweise als Sulfosalz, bleibt zwar gelöst und ist aus dieser elektrolytisch genügend gut, besonders in Gegenwart von Schwefelammon, abscheidbar. Aber wollte man Eisen und Blei total fällen, so müssten einmal recht grosse Mengen Schwefelnatrium dem Elektrolyt zugeführt werden, zum andern würde dann eine weitere chemische Aufarbeitung der Lauge mit Kohlensäure nicht möglich sein, da diese Schwefelnatrium nicht zersetzt, das Zinnoxyd bei Na_2S-Ueberschuss überhaupt nicht erst ausgeschieden würde, und endlich auch bei nur einigermaassen erheblicher Gegenwart des Alkalisulfids die durch Bildung von Natriumkarbonat wohl erst hervorgerufene Fällung von Zinnsäure

sofort wieder verschwinden würde, da sich dieser Niederschlag in Na_2S zumal in der Wärme zu Thiostannat $SnS(NaS)_2$ löst. Und diese Lösung kann durch Kohlensäure niemals zersetzt werden. Uebrigens würde hier Gegenwart von Chlornatrium auf die Abscheidung von Eisen- und Bleisulfid recht günstig wirken. Damit bliebe wohl diesenfalls nach deren Abscheidung und Trennung nur die elektrochemische Aufarbeitung und Erneuerung übrig. Zur Erklärung mögen folgende Formeln mit dienen:

$$Sn(OH)_4, \text{ resp. } Na_4SnO_4 + 3\,Na_2S = Na_2SnS_3 + 4\,Na_2O.$$

$$Na_2SnO_3 + 3\,H_2S = Na_2SnS_3 + 3\,H_2O$$

$$\left.\begin{matrix} Na_2SnO_3 + 3\,Na_2S \\ + 3\,H_2O \\ + x\,Na_2S \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} Na_2SnS_3 + 6\,NaOH \\ + x\,Na_2S \end{matrix}\right.$$

Da Natriumthiostannat mit Salzsäure nach

$$Na_2SnS_3 + 2\,HCl = 2\,HCl + H_2SnS_3,$$

wobei letzteres als ein Thiohydrat $H_2S \cdot SnS_2 = SnS \cdot (SH)_2$ aufzufassen ist, zerfällt, so würde dies als analoger Vorgang meinen früheren Befund bekräftigen, dass nämlich hier bei der Regeneration aus alkalischer Lösung Zinn mit Kohlensäure als $SnO(OH)_2$ ausgeschieden wird.

Schliesslich möchte ich noch bemerken, dass mir nichts von geglückten Versuchen bekannt ist, gleichzeitig mit der Entzinnung und dem Niederschlagen des Metalles, aber getrennt von diesem, Eisen und Blei zu entfernen und zu gewinnen, so dass **wirklich reines Elektrolytzinn** gewonnen würde; diese **getrennte** Gewinnung könnte eventuell sogar eine sehr leichte und billige Darstellung reinen Bleies ermöglichen, wodurch das Verfahren nicht nur rentabler, sondern auch das Problem gelöst würde, aus blei- und eisenhaltigen Legierungen reinstes Elektrolytzinn nach dem Stannatverfahren zu gewinnen. Hierzu möchte ich bemerken, dass ich, als in den Bereich der Lösung dieser Frage fallend, aber noch weitgreifender, kürzlich zwei Deutsche Reichspatente angemeldet habe. Dadurch wurde nach bisherigen Versuchen erreicht, dass der absolute Reinheitsgrad des Zinnschwammes im Mindestfall 20 bis 25%, im Maximum etwa 50%, auf Trockensubstanz bezogen, höher als bisher gewöhnlich ausfiel[1]), d. h. es wurden bereits als Maximum 99,6%, auf Metalle und wasserfreie Ware berechnet, erreicht; ich hoffe die Resultate noch zu verbessern.

Die einzelnen Produkte als Haupt- oder Nebenerzeugnis bei der beschriebenen Weissblechentzinnung waren also:

Zinnschwamm (verschiedene Sorten, je nachdem mehr oder weniger verunreinigt); Zinnschlamm in den Zellen, Filterrückstände, Schlamm in den Klärbassins; Zinnoxydhydrat (mehr oder weniger rein, je nach der Regeneration und Nachbehandlung, sowie der Kohlensäure oder solche enthaltenden Gase u. s. w.); Schwarzbleche; Zinnsalze, speziell Präpariersalz.

Als besondere Produkte der Verhüttung und Schmelze:

Elektrolytzinnmetall; Zinnasche, Flugstaub, Zinnoxyd; Zinnsalze; Eisenvitriol; Zinnschlacken; Saigerrückstände als Saigerdörner, Härtlinge und Kieselsäure.

Einige Analysenbeispiele solcher Produkte seien in folgender Tabelle wiedergegeben:

Bezeichnung	% Sn	% Pb	% Cu	% Fe	% H_2O	% C, Schlacke	% Diversa
Flugstaub	57,16	—	—	—	—	—	72,52 SnO_2
Härtling	30,40	0,50	0,09	63,95	—	0,70 C, 3,51 Schlacke	—
Saigerdörner	67,00	1,74	0,04	30,76	—	Sp. Schl.	—
Reinelektrolyt-Zinn	98,74	1,09	0,05	0,12	—	—	—
Rohzinn, unraffiniert	95,27	2,37	0,09	2,17	—	Spur. C, Schlacke	—
Saigerrückstand, met.	59,72	1,82	0,12	11,98	—	Etw. C, Schlacke	—
Zinnschwamm	63,08	2,96	Sp.	3,28	9,14	Sand, Schmutz, Alkali, Sauerstoff u. s. w.	
Unreines Zinnoxydhydrat	82,87 SnO_2	0,11	—	1,96 Fe_2O_3 + Al_2O_3	7,38 Ges.-H_2O	Spuren Sand, org. S.	7,14 Alkali als Carbonat

X. Behandlung und Verhüttung des Zinnschwammes.

Solange dieser krystallinisch, oxydfrei oder kohärent und rein ist, macht die Verhüttung, vielmehr diesenfalls nur Verschmelzung, keine Schwierigkeiten. Man braucht nur auf Vermeidung zu hoher Temperatur wegen der leichten Oxydierbarkeit des

[1]) In der Regel 60 bis 65% Sn in ursprünglichem verhüttungsfähigen Zinnschwamm, seltener 70% und mehr.

geschmolzenen Zinns Rücksicht zu nehmen. Man kann auch insofern vorarbeiten, dass man den Schwamm heiss presst und dann schmilzt. Hierzu genügen eiserne Kessel; den Schwamm taucht man in bereits geschmolzenes Metall unter, was um so leichter geht, als speziell gepresste Zinnkrystalle in Brikett- oder ähnlicher Form grösseres spezifisches Gewicht denn lockerer Schwamm haben. Es ist nicht besonders empfehlenswert, reduzierende Mittel, als Holzkohle, Fett, Harz, oder gar Zinnchlorid auf die Metalloberfläche beim Schmelzprozess zu geben, dabei entstehen nur höchst belästigende Dämpfe und Gerüche, man kann den Schmelzprozess schlechter verfolgen, und der Hauptzweck, absolute Vermeidung von Oxydation, wird doch nicht erreicht. Das erstarrte Schmelzgut bildet das Rohelektrolytzinn. Es ist vorteilhaft, nachdem das Metall längere Zeit wenig über seinem Schmelzpunkt in flüssigem Zustand verharrt hat, oben mit einem Holzgriffel die Zinnasche, die aufschwimmenden, mechanischen Verunreinigungen u. s. w. abzuziehen, dann die obere flüssige Metallschicht abzuschöpfen, welche direkt in eiserne Formen zwecks Erstarrung zu Blöcken gegossen wird, dagegen den Schmelzrückstand bei weiteren Schmelzprozessen zwecks Anreicherung an Eisen und Blei im legierten, ersteres teilweise auch im freien Zustand als mechanische Verunreinigung in Form von Blechstreifen oder Stückchen wieder zu verwenden und nach gewisser Anzahl solcher Operationen im Saigerofen möglichst vollständig zu entzinnen.

Ist dagegen das abgeschiedene Metall mehr oder weniger schwammförmig, unrein, vor allem sand-, kalk-, eisenblech- u. s. w., sowie zinnoxyd-, resp. oxydulhaltig, so ist eine Verhüttung unumgänglich. Eine solche ist ebenfalls bei Verarbeitung von Flugstaub, Regenerationskalk, Zinnschlamm, Schlacken u. s. w. im wahrsten Sinne des Wortes erforderlich. Bei dem nach dem bisherigen Stannatverfahren erhaltenen Zinnschwamm wird sich bei Berücksichtigung der leichten Oxydierbarkeit derselben, so wieder erwähnten Verunreinigungen, insbesondere des teilweise 10% überschreitenden Gesamt-Eisengehalts, eine Verhüttung nie umgehen lassen. Diese liesse sich höchstens insofern reduzieren, als man den Zinnschwamm direkt nach der Entnahme aus den Bädern gründlichst auswäscht, schleudert und presst, so dass dadurch Alkali, Wasser, Stannat wenigstens entfernt werden, dann könnte eine schnelle Trocknung, besser Heisspressung erfolgen. Ferner sollten die Maschen der als Anoden dienenden, mit Weissblechabfall gefüllten Körbe so dicht als möglich, der Boden überhaupt undurchlässig gemacht und nur mit wenigen Löchern zum Ablaufen der Lauge versehen werden, so dass weder kleine Eisenstückchen und andere Verunreinigungen in dem Maassstabe wie sonst durchfallen können — die Eisenschnitzel und -Späne sind ohne Zinnverluste schwer oder nur sehr umständlich zu entfernen —, noch wird der Zinnschwamm durch Schmutz u. s. w. so stark wie sonst verunreinigt. Endlich ist der Zinnschwammverhüttungsprozess bei Sortierung des abgeschiedenen Metalles in der von mir vorgeschlagenen Weise kürzer und billiger. Eine Vereinfachung der Verarbeitung der Schlacken, von Flugstaub, Zinnschlamm kann aber in keiner Weise, auch nicht durch Anreicherungsmaschinen oder Schlämmprozesse, erzielt werden. Wo es angängig ist, laugt man aus allen Produkten das Alkali aus, filtriert alle diese Waschwässer und lässt das Filtrat nach den Sammelbassins gehen. Der Rückstand wird wieder mit verhüttet. Stets wirkt der Alkaligehalt bei der Verhüttung nachteilig. Es verschlackt sich mehr Zinn, die Oefen werden stärker angegriffen, es resultieren mehr Schlacken. Ich habe beobachtet, dass hierauf vielfach zu wenig acht gegeben wurde. Einer richtig zu leitenden Verhüttung des Zinnschwammes muss stets eine genaue und vollständige Analyse derselben vorausgehen, um sowohl die Basen, wie Magnesia, Kalk, Eisen, Thonerde u. s. w. als auch die Kieselsäure durch Berechnung der Zusätze völlig an Säuren, resp. an Basen zu binden und überhaupt der Schlacke eine Zusammensetzung und Konstitution zu geben, dass dem Zinn möglichst wenig Gelegenheit zur Verschlackung geboten wird. Gewöhnlich beschränkt sich der Zusatz auf Kalk, Kohle und Sand. Leichter und homogener Schlackenfluss ist Hauptbedingung hoher Ausbeute, da sonst Metall in Kugeln oder Klumpen beim Erstarren zurückbleibt und nochmals wiederholtes Durchschmelzen erfolgen muss. Letzteres wird zwar an und für sich nie von vornherein vollständig zu umgehen sein, da das Zinn, als Singulosilikat verschlackt, oft bis 15% und

mehr verlustig gegangen sein kann. Zum Durchschmelzen der Schlacken ist ein Schachtofen mit hoher Temperatur und Gebläse zu empfehlen. Als Zusätze werden Kohle, Kalk und Eisen gegeben, dann oftmals zweckmässig auch Schlacken, Krätze und andere Saiger- und Schmelzrückstände zugeschlagen, wie 20 bis 30 Schlacke, 10 Krätze, 3 Eisen, 8 Anthracit, 5 Kalkstein. Die Verhüttung des Zinnschwammes selbst geschieht ebenfalls im Schachtofen mit Koks oder im Flammofen mit Kohle und obigen Zusätzen, Zeit und Ausbeute hängen vollständig von der Beschickung und der Bedienung, der Art und Temperatur des Ofens, sowie der Zusammensetzung des Schwammes ab. Allgemeingültige Vorschriften kann man nicht geben. Der Schachtofen bietet saubereres, angenehmeres, aber teureres Arbeiten bei grösserer Verschlackung und Verlusten an Zinn und bei Produktion von mehr Flugstaub als der Flammofen. Auch ist der Betrieb schlechter regulier- und kontrollierbar. Im Schachtofen ist der Oxydationsverlust etwa dreimal grösser als im Flammofen, und der Kohlenverbrauch fast 70 % grösser. Anderseits verschlacken sich die Verunreinigungen schneller und leichter, wodurch aber auch viel Zinn mit verschlackt, stark Flugstaub gebildet und Eisenverbindungen zu metallischem Eisen reduziert werden. Der Flammofen liefert Schlacken, die an chemisch gebundenem und mechanisch zurückgehaltenem Zinn reicher sind. Der Flugstaub enthält zwischen 20 bis 60 % *Sn* je nach der Art des Ofens, der ganzen Anlage einschliesslich Staubkammern und Kanäle, sowie dem Gang der Verhüttung. Abgesehen von den Betriebskosten gehen total im ganzen etwa 5 bis 7 % *Sn* auf 100 % *Sn* von Zinnschwamm, Oxydhydrat, Asche u. s. w. verloren, wobei vorausgesetzt ist, dass alle Produkte in vollkommenster Weise verarbeitet werden und schliesslich nur Blockzinn und reinstes Zinnoxyd resultieren. Nebenprodukte, wie Schlamm, Filtrierrückstände, zinnsaurer Kalk, Flugstaub und Aschen können zweckmässig und im richtigen Verhältnis auf Grund der Analyse bei der Verhüttung des Schwammes zugegeben werden. Gute, zinnarme Schlacke muss tiefschwarzglasig aussehen, spröde sein und muscheligen Bruch haben. Die Kanten sind äusserst scharf; je matter, um so mehr ist Zinn als Silikat gebunden. Es ist unmöglich, auch nur einigermaassen auf Einzelheiten des Verhüttungsprozesses, sowie der Oefen, die für Zinnschwammverarbeitung keineswegs von spezieller Konstruktion sind, einzugehen. Der „Herbertz-Ofen" wird auch hier viel gebraucht, hat aber den Nachteil, dass er nicht mit Holzkohle, sondern nur mit Koks beschickt werden kann. Im Flammofen ist entschieden auf gute Gartemperatur Acht zu geben, trotzdem dann mit höherer Temperatur mehr Zinnverluste zu erwarten sind. Anderseits erhalten die Schlacken gerade hier sehr viel metallisches Zinn eingeschlossen. In ihm können auch Flugstaub, Zinnmaschen und Krätzen gut verarbeitet werden, entweder einzeln oder als Gemisch. Zur Erzielung eines guten Flusses kann auch zinnarme Schlacke zugesetzt werden, z. B. 20 bis 25 % neben 20 % Kalk. Letzterer kann irgend ein Abfallprodukt sein, zweckmässig der bei der Regeneration des Elektrolyten selbst erhaltene Kalkschlamm. Der Kohlenverbrauch schwankt für Gasflammenkohle etwa zwischen 20 und 30 %, je nach der mehr oder weniger metallischen Natur des Rohmaterials; Zeit 4 bis 6 Stunden pro Charge von etwa 500 kg.

Auch kann man sich zur Zinnschwammschmelze, besonders bei kleineren Mengen, der Tiegelschmelzöfen von Hammelrath & Co., von Basse & Selve (D. R.-P. Nr. 94227) u. a. m. bedienen.

Die Ver- und Aufarbeitung der erhaltenen Produkte spielt, wie man ersieht, in der Gewinnung des Zinns von den Abfällen eine sehr grosse und kostspielige Rolle Man muss bestrebt sein, die Unkosten auf ein Minimum zu reduzieren. Je grösser der Betrieb, um so mehr tritt auch hier grössere Rentabilität hervor, indem durch kontinuierliche Unterhaltung der Oefen Arbeit und speziell Wärmeverlust verhältnismässig auf ein Minimum reduziert werden. Eine mechanische Aufarbeitung gemahlener Schlacken durch Schlämmen zwecks Anreicherung führt zu keinen positiven Resultaten, da die Schlacke eine homogene Masse ist. Der Fall, dass noch metallische Zinnkörner in der Schlacke sitzen, soll ja eigentlich nicht vorkommen.

Die ärmsten Schlacken, welche im günstigsten Falle immer noch 2 bis 5 % Zinn ent-

halten, können hüttenmännisch nicht weiter aufgearbeitet werden. Sie sind im allgemeinen Silikate von FeO, CaO, MgO, SnO, sowie Verbindungen dieser Basen mit SnO_2. Bei dem sogen. Schlackentreiben können Saigerdörner, Härtlinge, Flugstaub u. s. w. zugesetzt werden. Es resultiert Schlackenzinn, welches meist sehr eisenhaltig ist. Dieses Metall schlägt man zur Zinnschwammschmelze zu oder saigert es aus; die Schlacken schmilzt man mehrmals noch durch. Auf diesem Wege können die reicheren Schlacken noch am weitesten unter jeweiligem Zuschlag von Eisen entzinnt werden. Nach mehreren patentierten Verfahren sind sie jedoch in mit Bleiblech gefütterten Holzkästen mit Säuren (Schwefelsäure, Bisulfatlösung) und unter Anwendung von Körtingschen Rührapparaten zerlegbar, nach der Filtration kann man in der Lösung das Zinn nach irgend einer Methode abscheiden, z. B. elektrolytisch, und das Filtrat auf Eisensalze, z. B. Vitriol, verarbeiten. Bei totaler Zersetzung und guter Auslaugung muss fast weisse Kieselsäure restieren, welche eventuell weiter verwertet wird. Diese Verfahren rentieren aber mehr bei zinnreicheren Schlacken, zudem nicht bei allen, da viele infolge ihrer Silicierungsstufen, durch Säuren nur unvollständig zerlegbar sind. Zudem leiden die Verfahren an Uebelständen, auf deren Beseitigung ich mit Vorschlägen an anderer Stelle zurückkomme. Unter anderem möchte ich hier betonen, dass es sich empfiehlt, neben den Säuren oxydische Zersetzungsmittel bei der Behandlung der gemahlenen Schlacken zu verwenden, und so im Prinzip ein Verfahren zu haben, das denen von Höpfner und Siemens & Halske zur Kupferextraktion ähnelt. Der Erfolg wäre der, dass einmal sich das metallische Zinn schneller löste, zum andern die Silikate besser zersetzten. Die erhaltene Lösung könnte eventuell einer Entzinnung von Weissblechabfällen in kleinerem Maassstabe nutzbar gemacht werden und damit zur Gewinnung von speziell für Legierungszwecke geeignetem Elektrolytzinn. Die reduzierte Lösung oxydiert sich dann elektrolytisch wieder. Während sonst bei Anwendung nur von verdünnter Schwefelsäure oder Bisulfatlösung, ähnlich wie bei der Entzinnung von Abfällen mit Ferrisulfat und Eisenchlorid, Erscheinungen und Zersetzungen auftraten, so dass schliesslich etwa nur 50 bis 75% des wirklich ursprünglich gelösten Zinns gewonnen werden, so findet bei obigen sauren, oxydischen Extraktionsmitteln bei sofortiger Zugabe von Ammoniumchlorid und -sulfat nach oder schon beim Aufschlussprozess selbst bei höherer Temperatur kaum eine Zersetzung und damit Zinnverlust statt; und damit wird es überhaupt erst möglich, die Gewinnung von Zinn auf rein chemischem Wege und Ausfällen, z. B. durch Elektrolyse, wirklich rentabel durchzuführen. Daher kam es auch, dass in Tostedt (Patent Bohne) der Betrieb wieder eingestellt und nicht, wie in dieser Zeitschrift **8**, Nr. 10, S. 141 gesagt wird, vergrössert wurde, weil das Verfahren sich zu teuer gestaltete, dazu das Eisenvitriol als Nebenprodukt schweren Absatz fand, und in Kempen (Patent Dr. Brandenburg & Weyland) das Verfahren überhaupt noch nicht im Grossen kontinuierlich ausgeübt war. Allerdings werden bei der elektrolytischen Abscheidung des Zinns hier ganz besondere Verhältnisse zu berücksichtigen sein, auf die ich teilweise anderorts aufmerksam machte. Die einzelnen Extraktionsverbindungen, Temperatur, Konzentration, Zusammensetzung der Lösungsmittel, will ich absichtlich nicht wiedergeben. Schliesslich ist dies auch ein besonderes Kapitel für sich. So fällt nach alter Methode schon Zinnoxydhydrat, sowohl beim Kochen, und zwar um so mehr, je länger erhitzt wird, als auch bei der Elektrolyse aus, speziell wenn man die Schlacken mit Bisulfatlösung extrahiert hat, um so mehr endlich, wenn die Flüssigkeit ziemlich neutral und abgestumpft ist. Die Hauptursache scheint Gegenwart von Na_2SO_4 zu sein:

$$5\,Sn(SO_4)_2 + 20\,Na_2SO_4 + 15\,H_2O = 5\,H_2SnO_3 + 10\,Na_2SO_4 + 20\,NaHSO_4;$$

$$5\,SnSO_4 + 10\,Na_2SO_4 + 15\,H_2O = 5\,H_2SnO_3 + 10\,NaHSO_4 + 5\,H_2SO_4.$$

Anderseits findet durch Einwirkung von Luftsauerstoff auf Zinnoxydulsalz Oxydation und Fällung basischen Chlorides statt:

$$2\,SnCl_2 + O = Sn_2OCl_2 + Cl_2;$$

$$SnCl_2 + Cl_2 = SnCl_4.$$

Wie man sieht, bilden sich hierbei stets Bisulfat, auch freie Schwefelsäure zurück, d. h. die Lösung müsste, so lange dafür nicht andere Körper gelöst werden, eigentlich nie neutral werden und die Zinnsäuren nie ausfallen; mit

anderen Worten: dasselbe Lösungsmittel müsste zu unzähligen Operationen verwendbar sein. Durch die Bildung von Eisenvitriol z. B. ist dies aber schon ganz ausgeschlossen. Auch wird die gefällte Zinnsäure analog dem ursprünglichen Aufschlussprozess nur bei grösserer Acidität wieder in Lösung gehen, ist es doch bekannte Thatsache, dass verdünnte Schwefelsäure schon aus schwach salzsaurer Lösung α-Zinnsäure ausscheidet. Bei der Zersetzung der Schlacken in oben angegebener Weise ist also erst ein genaues Studium aller Verhältnisse durchzuführen. Bemerkt sei noch, dass das Aufschlussfiltrat sehr gut zur elektrolytischen Entzinnung von zu anodischen Platten gegossenen Härtlingen unter steter Regeneration des Ferrisulfats verwendet werden kann. Endlich sei noch auf das hierher gehörige Verfahren Bradfords (Englisches Patent Nr. 19592 von 1900) verwiesen.

Zinnpräparate direkt aus dem Zinnschwamm herzustellen, ist schon wegen dessen Unreinheit unmöglich.

Präpariersalz kann wohl aus der Betriebslauge durch Konzentration oder durch weiteres Schmelzen mit Zinnoxyd u. s. w. dargestellt werden, infolge seiner Unreinheiten, der Farbstoffe und seines zu geringen Gehaltes an Natriumstannat selbst, dürfte aber direkter Absatz kaum möglich sein.

Die Trennung der Schlacken vom geschmolzenen Zinn aus Schacht- oder Flammöfen geschieht durch Absetzen in Vorstichherden oder Vortiegeln, mit eigener Feuerung, auch durch Abschöpfen, da die Schlacke als spezifisch leichter oben schwimmt. Das zurückbleibende „Werk-“ oder „Rohelektrolytzinn“ kann zunächst im Kessel aussaigernd wie oben beschrieben raffiniert und mit den im elektrolytischen Entzinnungsprozess erhaltenen kohärenten metallischen Zinnstücken oder dem durch Heisspressen und Schmelze erhaltenen Metall vereinigt werden. Zweckmässig schmilzt man überhaupt alle einigermaassen verunreinigten Zinnsorten zu einer zusammen und geht mit der Raffination Schritt für Schritt vor. Wohlbemerkt, rede ich hier von Verhältnissen für das Stannatverfahren. Partieen, die von besonders reinen Abfällen stammten, und solche, die bei der Elektrolyse als kompaktes reines Metall ausfielen, behandelt man separat. Das Rohzinn enthält noch alle metallischen Verunreinigungen, die der Schwamm aufweist: *Fe*, *Cu*, *Pb* vor allem. Hüttenmännische Raffination allein führt nie zu wirklich reinem Zinn. Eine elektrolytische Behandlung ist wohl angängig, aber zu teuer, das Resultat nie ein unbedingt befriedigendes, und daher auch meines Wissens nirgends in Anwendung. Mit der Zahl und Art der Raffinationen wird sich zwar der Reinheitsgrad vergrössern, aber es fallen um so mehr neue und weitere Nebenprodukte ab, so dass die Unkosten sich wiederum erheblich vermehren. Die Reinheit des Elektrolytzinns als Handelsware ist daher eine Frage der Rentabilität. Während der Gehalt des Rohzinns an Zinn natürlich innerhalb sehr weiter Grenzen liegen kann, ist der fertigen Metalls selten über 99 %. Zur Raffination des Werkzinns sowohl aus Erzen als auch von Zinnschwamm und Krystall, sind viele und mannigfaltige Mittel und Wege vorgeschlagen worden und in Anwendung gebracht, teils noch im Gebrauch. Diese, wie Saigern über Holzkohle oder Koks in Schachtöfen, Saigern in Oefen mit flachen geneigten Sohlen, Pauschen, „Polen“ unter Verwendung von frischem Holz, gepresster und überhitzter Luft, Wasserdampf, Hoch- und Schmelzofengasen, ferner wie der Tossingprozess u. s. w. sind ja bekannt und bedürfen keiner näheren Beschreibung. Aber sie alle leisten nur Unvollkommenes; Eisen und Kupfer sind zwar auf diesem Wege bis auf Spuren entfernbar; Antimon und Arsen am besten durch Verhüttung im Schachtofen bei höherer Temperatur, allerdings mit grösserer prozentueller Ausbeute an Flugstaub; Wismut ist mehr in Erzen vorhanden und zumeist schon aus diesem vor der Verhüttung durch Kalt-Extraktion, besonders im oxydischen Zustand mit Säuren entfernbar. Aber das Blei ist die hartnäckigste Verunreinigung und auf hüttenmännischem Wege der Raffination vollkommen nie entfernbar. Wirklich reines Zinn erhält man nur durch Reduktion reinster auf- und vorbereiteter Kassiteriten oder Zinnoxydes oder Elektrolyse chemisch reiner Zinnlösungen im kleinen. Es ist jedoch meine Ansicht, dass für Legierungszwecke und da, wo Verunreinigungen bis zu $1\frac{1}{2}$ % und deren Art für die Verwendung nichts schadet, Elektrolytzinn minderwertiger als andere Sorten

hinzustellen absolut unberechtigt ist. Vielmehr sollte dieser Industriezweig soviel als möglich geschützt und gefördert werden. Der Raummangel verbot es, ausführlicher auf die einzelnen Schmelzprozesse eingehen zu können.

Dass endlich wieder entzinntes Weissblech, das sogen. Schwarzblech, ein wertvolles, ja bei guter Konjunktur weit preiswürdigeres Produkt als die Weissblechabfälle selbst bildet und die Rentabilität des elektrochemischen Verfahrens überhaupt erst begründen kann, ist bekannt. Höchst wichtig aber ist noch die Thatsache, dass das Stannatverfahren einen Schrott liefert, dessen Eigenschaften für seine Verhüttung gegen andere Methoden und Prozesse ohne Zweifel die günstigsten sind.

Hattersheim, Kreis Höchst a. M., im April 1902.

PATENTAUSZÜGE.

Auszüge aus den in dieser Zeitschrift noch nicht besprochenen englischen Patentschriften, welche im Jahre 1901 im Druck erschienen sind.

Thompson (Becker), Anodenträger für elektrolytische Apparate. Nr. 3524 von 1900. Identisch mit dem in dieser Zeitschrift **8**, 35 beschriebenen.

Johnson (C. F. Boehringer & Söhne), Darstellung von Aminen aus den entsprechenden Nitroverbindungen. Nr. 4175 von 1900. Identisch mit dem in dieser Zeitschrift **7**, 570 beschriebenen Verfahren.

Otto, Eine durch Einwirkung von Ozon auf Petroleum darstellbare Substanz. Nr. 4676 von 1900. Vergl. diese Zeitschrift **7**, 752.

Johnson (Chemische Fabrik, vorm. Goldenberg, Géromont & Co.), Platinkontaktkörper für chemische Prozesse. Nr. 618 von 1900. Eine poröse, säurefeste und feuerbeständige, platinhaltige Kontaktmasse wird auf nicht poröse, säure- und feuerfeste Kerne aufgebracht.

Edison, Akkumulator. Nr. 20960 von 1900. Siehe Centralblatt für Akkumulatoren- und Elementenkunde **2**, 100.

Justice (Intern. Acheson Graphite Comp.) Nr. 21216 von 1900. Grafitieren von Elektroden u. s. w. Die Elektroden werden, in Kohlepulver eingepackt, als Widerstand durch den Strom erhitzt. Für eine bestimmte Elektrodendimension werden folgende Stromverhältnisse eingehalten: Anfänglich 210 Volt 1400 Amp.; man steigert J, bis nach 5 Stunden 3600 Amp. erreicht sind. Nach ungefähr 24 Stunden steigert man J bis auf 9000 Amp., während V (bei der zunehmenden Leitfähigkeit) auf 80 abfällt.

Simon, Apparat zur Darstellung von Mangan, Ferromangan und Manganlegierungen. Nr. 17190 von 1900. Manganoxyde werden mit Eisenoxyden in einem Bade von geschmolzenem Fluorcalcium, eventuell unter Zugabe leicht schmelzbarer Fluoride bei Gegenwart von Kohle in einem elektrischen Ofen besonderer Art reduziert. Die mit dem negativen Pol verbundenen Elektroden bestehen aus auf einem Wagen horizontal gelagerten Kohlestäben; darüber eine Lage Cooks oder Anthracitpulver, auf diesem die Beschickung. In letztere sind von oben her stabförmige Kohleanoden hineingesteckt, welche durch seitlich angebrachte, von Wasser durchflossene Kanäle gekühlt werden können. In der Ummauerung des Ofens Abzugskanäle für die Reaktionsgase.

Müller, Plattenträger für Akkumulatoren. Nr. 22605 von 1900. Vergl. Centralblatt f. Akkumulatoren und Elementenkunde **2**, 101.

Müller, Aktive Masse für Akkumulatoren. Nr. 22606 von 1900. Vergl. ebenda **2**, 140.

— Akkumulatorengefäss. Nr. 22607 von 1900. Vergl. ebenda **2**, 100.

Wuillot, Akkumulatorenplatte. Nr. 1566 von 1900. Vergl. ebenda **2**, 139.

Kugel, Nickelniederschläge. Nr. 2994 von 1900. Siehe Jahrburch **7**, 393.

Parker, Akkumulator. Nr. 4818 von 1900. Vergl. Centralblatt für Akkumulatoren- und Elementenkunde **2**, 112.

Johnson (C. F. Boehringer & Söhne). Reduktion von Azo- und Nitroverbindungen. Nr. 19879 von 1900. Sie werden mit Zinn und Salzsäure reduziert, und aus der zinnchlorürhaltigen Lauge das Zinn kathodisch niedergeschlagen.

Mach, Aluminiumlegierung. Nr. 21345 von 1900. Aus 2 bis 10 Teilen Magnesium mit 100 Teilen Aluminium. Die Legierung wird sehr rasch abgekühlt.

Robertson, Campbell & Case, Verfahren zum Belegen von Gespinnstfasern mit Metall. Nr. 19863 von 1900. Das Gewebe wird mit reduzierbaren Metallsalzen imprägniert, und nach der Reduktion der Metalle auf der Faser ein galvanischer Niederschlag hergestellt.

Kent, Elektroden und Widerstandsmaterial. Nr. 2409 von 1900. Glas- oder Porzellanstäbe werden mit einem Ueberzug von Platin versehen, welches als „Glanzplatin" eingebrannt wird.

Meslans, Apparat zur elektrolytischen Darstellung von Fluor. Nr. 21557 von 1900. Siehe diese Zeitschrift **7**, 151.

Johnson (Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt, Elektrischer Lichtbogenofen. Nr. 2783 von 1900. Es werden mehrere Lichtbögen so nebeneinander angeordnet, dass die ganze Reaktionszone des Ofens auf eine gleichmässig hohe Temperatur erhitzt wird. Die Lichtbögen sind in solcher Entfernung von einander angebracht, dass zwar die Reaktionszone des einen gewissermassen in die des anderen übergeht, jedoch so, dass dabei jede zu starke Erhitzung vermieden wird. Verbesserung am englischen Patent Nr. 27301 von 1896 Nr. 4138 von 1897.

Meurant, Elektrolytisches Verfahren zum Ausfällen von Metallen und Legierungen aus ihren Lösungen. Nr. 21149 von 1900. Siehe diese Zeitschrift **8**, 105. —y.

HOCHSCHUL- UND PERSONAL-NACHRICHTEN.

Als Sachverständiger für Elektrotechnik des Starkstromes (elektrische Beleuchtungs- und Kraftübertragungsanlagen und Akkumulatoren) ist für den Bezirk der Landgerichte I und II Berlin, sowie des Kammergerichtes Civilingenieur Dr. phil. E. Müllendorff, Berlin W. 57, Bülowstr. 24 25, allgemein beeidigt worden.

Freiburg i. B. Professor Himstedt (Physik) ist zum Hofrat ernannt.

Göttingen. In den Räumen der Sternwarte, in denen Gauss gewirkt hat, soll ein Gauss-Archiv eingerichtet werden.

Halle. Privatdozent Professor Vorländer (Chemie) wurde zum a. o. Professor ernannt. — E. Erdmann habilitierte sich für Chemie.

Jena. Zum Leiter der neu errichteten Anstalt für chemische Technologie an der Universität, die die Karl Zeiss-Stiftung eingerichtet hat, nebst 50000 Mk., die Dr. Schott, Leiter des Glaswerkes von Schott und Genossen spendete, ist Dr. von Gerichten, früherer langjähriger Leiter der Höchster Farbwerke, berufen worden. — A. o. Professor Edler, Leiter des landwirtschaftlichen Institutes, wurde zum o. Professor ernannt.

Kiel. Privatdozent Feist (Chemie) wurde zum Tit.-Professor ernannt.

Klausenburg. Professor A. Abt (Physik) ist im Alter von 74 Jahren gestorben.

Leipzig. Der verdiente Redakteur des Chemischen Centralblattes, Prof. Dr. Rud. Arendt, ist im Alter von 75 Jahren gestorben.

Paris. Das Ehepaar Curie erhielt aus der Desbrousses-Stiftung einen Preis von 20000 Frcs. zur Fortsetzung ihrer Studien über das Radium.

Strassburg. Kohlschütter habilitierte sich für Chemie.

Tübingen. Professor Bülow übernahm die Leitung des Chemischen Institutes.

Utrecht. Professor V. A. Julius ist im Alter von 61 Jahren gestorben.

Wien. Der zum Leiter des siderochemischen Laboratiums in Zürich ausersehene Dozent der Leobener Bergakademie, Dr. Freiherr Jüptner von Johnstorff, wurde zum ordentlichen Professor für anorganische Technologie an der Technischen Hochschule ernannt. — R. Bretschneider wurde zum Professor für phys. Chem. ernannt. — Prof. J. Seegen hat der Akademie der Wissenschaften, Wien, als Preis für folgende Aufgabe 6000 kr. zur Verfügung gestellt: „Es ist festzustellen, ob ein Bruchteil des Stickstoffs der im Tierkörper umgesetzten Albuminate in Gasform durch die Lunge oder durch die Haut ausgeschieden wird." Die Arbeit muss bis zum 1. Februar 1904 eingereicht sein.

FRAGEKASTEN.

(Die einlaufenden Fragen werden anonym wiedergegeben Die Antworten, anonym oder gezeichnet, sollen in der Regel nicht vor dem folgenden Hefte erscheinen, um einer allgemeinen Beteiligung dabei Zeit und Gelegenheit zu geben.)

Frage Nr. 15: Ist die Darstellung von Natrium durch Elektrolyse von Aetznatron eine Castner geschützte Erfindung, oder ist diesem nur ein Apparat zur Aetznatronzerlegung geschützt?

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie

(früher Deutsche Elektrochemische Gesellschaft).

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit, und zwar nach dem Auslande unter Kreuzband, nach dem Inlande ohne solches, wie bei Tageszeitungen. Die Nachlieferung fehlender Nummern ist deshalb im Inlande möglichst bald bei der Bestell-Postanstalt nachzusuchen, ebenso ist diese — wie auch die Geschäftsstelle — von Adressenänderungen zu benachrichtigen. Etwaige weitere Mitteilungen über fehlende Hefte, insbesondere vom Auslande, sind an die Geschäftsstelle zu richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 26. Juni einschliesslich) zu erheben.

Nr. 821. Boor, L. G., Weybridge bei London; durch P. Marquart.

„ 822. Salzbergwerk Neu-Stassfurt und Teilnehmer in Zscherndorf bei Bitterfeld; durch Salzbergwerk Neu-Stassfurt.

Ausgetreten.

Nr. 807. Zehrlaut, per 30. 6. 02.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Herausgegeben

von der Deutschen Bunsen Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie (früher Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft)

unter Leitung von

Prof. Dr. R. ABEGG-Breslau.

Verlag von WILHELM KNAPP in Halle a. S.

Nr. 25. 19. Juni 1902. VIII. Jahrgang.

Die Zeitschrift für Elektrochemie erscheint wöchentlich einmal an jedem Donnerstag im monatlichen Umfang von etwa 6 Bogen. Das Abonnement kostet vierteljährlich Mk. 4,—. Für Mitglieder der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft kostenfrei. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post (Post-Zeitungs-Katalog Nr. 8485), sowie die Verlagsbuchhandlung von Wilhelm Knapp in Halle a. S., Mühlweg 19, entgegen; Inserate werden für die dreigespaltene Petitzeile mit 30 Pfg. berechnet. Bei Wiederholungen tritt Ermässigung ein.

Die Adresse der Redaktion für Manuskripte u. s. w. ist: Professor Dr. R. Abegg, Breslau, Kaiser Wilhelmstrasse 70. Alle **geschäftlichen Zusendungen** werden an Herrn Privatdozent Dr. H. Danneel, Aachen, Theresienstrasse 19, erbeten. Von Originalarbeiten werden, wenn andere Wünsche **auf den Manuskripten** oder **Korrekturbogen** nicht geäussert werden, den Herren Autoren 25 Sonderabdrücke zugestellt.

Inhalt des fünfundzwanzigsten Heftes.

Namen- und Sach-Register.

(Fortsetzung umseitig.)

Bei der Redaktion eingegangene Abhandlungen:

Erich Müller: Elektromotorisches Verhalten der unterchlorigen und Chlorsäure (10. 6.). — W. Löb und E. Rimbach: Der physikalisch-chemische Unterricht am chemischen Institut der Universität Bonn (13. 6.).

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 25. 19. Juni 1902. VIII. Jahrgang.

ÜBER DIE REAKTIONEN BEI DER BILDUNG VON CALCIUMCARBID[1]).

Von *G. Gin.*

Die Gase, welche im Calciumcarbidofen im näheren Umkreis der vertikalen Elektrode entstehen, enthalten freien Sauerstoff, während man metallisches Calcium in den aus dem Innern des Ofens entweichenden Gasen findet. Der freie Sauerstoff nimmt zu mit wachsender Stromdichte und entsteht in dem Raume, wo die höchste Temperatur herrscht. Die Calciumdämpfe kommen dagegen aus Stellen, wo die Temperatur weniger hoch ist.

Diese paradoxe Sauerstoffentwicklung verursacht das Abbrennen der Elektroden unmittelbar unter der Oberfläche der Schmelze. Das Abbrennen kann dem atmosphärischen Sauerstoff nicht zur Last gelegt werden, denn derselbe kann wegen des Gegendruckes der entweichenden Gase nicht durch die Mischung ins Innere dringen, abgesehen davon, dass auch durch die pulverförmige Mischung, die sie bedeckt, die Elektrode vor dem Sauerstoff chemisch geschützt ist.

Endlich entsteht der unfühlbar feine Staub, der sich am elektrischen Ofen absetzt, fast ausschliesslich aus verdampftem Calcium, und nicht durch direkte Verdampfung des Calciumoxydes.

Es ist interessant, eine Erklärung für diese Erscheinungen zu suchen.

Zunächst zeigen die Versuche von Berthelot, dass Kohlenoxyd bei hohen Temperaturen eine Dissociation erleidet, die vollkommen der pyrogenen Zerstörung der Kohlenwasserstoffe vergleichbar ist. Es ist also die direkte Bildung des Kohlenoxydes bei den sehr hohen Temperaturen des elektrischen Ofens höchst zweifelhaft. Zweitens wählt man in der technischen Carbiddarstellung nicht das durch die Formel von Bullier gegebene Mischungsverhältnis von Kalk und Kohle, sondern wählt einen Ueberschuss von Kalk, der je nach dem Ofensystem verschieden ist. Schliesslich ist zu bedenken, dass der Tiegelinhalt eine Reihe von Schichten bildet, in denen die Temperatur von innen nach aussen hin sehr schnell abnimmt. In diesen Schichten bilden sich eine Reihe von chemischen Gleichgewichten aus, entsprechend der Formel von van't Hoff, von Schicht zu Schicht verschieden in dem Sinne, dass die Reaktion nach den Orten höherer Temperatur zu immer mehr endotherm wird. Wenn in der heissesten Zone die Temperatur so hoch ist, dass das CO vollkommen dissociiert ist, so besteht die Bildung von CaC_2 aus einer einfachen und glatten Substitution des Sauerstoffs durch Kohlenstoff nach der Formel

$$2\,CaO + 4\,C = 2\,CaC_2 + O_2, \qquad (1)$$

die die Bildung von Sauerstoff an der oberen Elektrode, d. h. in der Zone höchster Temperatur, erklärt. Es ist möglich, dass zwischen der Zone, wo CO vollkommen dissociiert ist, und derjenigen, wo es noch existenzfähig ist, noch andere Reaktionen vorkommen, aus welchen Suboxyde des Kohlenstoffes hervorgehen.

Was die Entwicklung von Calciumdämpfen anlangt, so findet diese an der Grenzfläche zwischen Calciumoxyd und -carbid statt, nach den Formeln

$$\left.\begin{array}{r} m\,CaC_2 + n\,CaO = (m+n)\,Ca + C_{2m}O_n \\ CaC_2 + 2\,CaO = 3\,Ca + 2\,CO \end{array}\right\} \quad (2)$$

je nachdem, ob CO in der betr. Region dissociiert ist oder nicht. Die erste der beiden unter 2 gegebenen Reaktionen ist hypothetisch, die zweite durch H. Moissan verifiziert[1]).

Die Formeln 1 und 2 erklären, weshalb man einen Ueberschuss von Kalk bei der Fabrikation des Calciumcarbides nehmen muss und erklären die Nichtübereinstimmung der industriellen Ausbeute mit der Formel von Bullier.

(Eingegangen: 19. Mai.)

1) Nach dem eingesandten Manuskript übersetzt. H. D.

1) Comptes rendus 20. Januar 1902; diese Zeitschr. **8**, 179.

VERHALTEN VON BLEIANODEN IN PHOSPHORSÄURE.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von *Franz Fischer.*

In Nr. 22 dieser Zeitschrift, Jahrgang 1900, wurde von Karl Elbs und Franz Fischer über Plumbisulfat berichtet. Die ausführliche Behandlung dieses Gegenstandes ist in meiner Dissertation (Giessen 1899, von Münchowsche Druckerei) zu finden.

Ebenfalls unter Verwendung von Bleianoden ist mir vor kurzem die elektrolytische Darstellung von Lösungen des Plumbiphosphates gelungen. Im Gegensatz zur Plumbisulfatbildung entsteht an Bleianoden in verdünnter Phosphorsäure, z. B. beim spezifischen Gewicht 1,02, eine goldgelbe Lösung eines vierwertigen Bleisalzes. Stromdichten von etwa 0,05 Amp. pro Quadratdecimeter finden bei glatten Blechen Anwendung. Die gelbe Farbe tritt kräftig erst nach etwa 24 stündigem Elektrolysieren auf. Ich habe beim Arbeiten Blei-Filzelektroden benutzt mit entsprechend grösserer Stromstärke auf den Quadratdecimeter Seitenfläche.

Die klare, goldgelbe bis weinrote Lösung entwickelt mit Wasserstoffsuperoxyd Sauerstoff, scheidet weisses Plumbophosphat ab und wird dann wasserhell.

Mit Ferrosulfatlösung erfolgt sofort Entfärbung unter Bildung von Ferrisalzlösung und Ausfällung von Plumbosalz.

Chlorwasserstoffsäure bewirkt Chlorentwicklung, mit Jodkaliumlösung scheidet sich Jod und Plumbojodid aus.

Ein citronengelbes bis orangegelbes voluminöses Salz lässt sich durch Zusatz nicht zerstörend wirkender Säure- oder Salzlösungen aussalzen. Nach dem Dekantieren löst sich dieses Salz wieder in Phosphorsäure. Zusatz von Wasser zur gelben Lösung oder zu dem ausgesalzenen Salz ergiebt keine sofortige Hydrolyse, aber öfteres Dekantieren mit Wasser führt zu braunem Bleisuperoxyd. Dieses Bleisuperoxyd löst sich in Phosphorsäure leicht auf, um so rascher, je stärker die Säure ist. Die erhaltene Lösung zeigt wieder die frühere Farbe und neigt, wie die elektrolytisch erhaltene, stark zum Gelatinieren.

Ammoniak und Alkalien fällen erst aus, dann aber zersetzen sie das ausgefällte Salz, ein weiterer Ueberschuss bringt alles wieder in Lösung. Ihrem ganzen Verhalten nach enthält die ursprüngliche gelbe Lösung ein Salz des vierwertigen Bleies.

Nicht uninteressant dürfte wohl die Beobachtung sein, dass geladene, positive Akkumulatorplatten mit einer gelbgrün gefärbten Lösungsschicht sich umgeben, falls die Schwefelsäure Phosphorsäure enthält. Die gelbe Schicht enthält Plumbiphosphat.

Entsprechend den Gleichgewichtsverhältnissen zwischen Superoxyd und Schwefelsäure wird auch in reiner Akkumulatorensäure an Superoxydpatten eine sehr geringe Schicht Plumbisulfat vorhanden sein, d. h. vierwertige Bleiionen.

Laboratorium der Firma August Bühne & Co.
Freiburg i. Baden, den 22. Mai 1902.

(Eingegangen: 23. Mai.)

EIN APPARAT FÜR ELEKTROANALYTISCHE ZWECKE.

Von Ing.-Chem. *Franz Hanaman.*

(Aus dem analytischen Laboratorium der k. k. Technischen Hochschule in Wien.)

Die gebräuchlichsten, in den Laboratorien jetzt in allgemeiner Verwendung stehenden Einrichtungen für Elektroanalyse leiden an dem Uebelstande, dass für jede Elektrolysierzelle mehrere, getrennte Nebenapparate — Widerstandskasten, Einschalter für Messapparate u. s. w. — erforderlich sind.

Dadurch, sowie durch die grosse Anzahl der notwendigen Drahtverbindungen, wird es nicht nur erschwert, bei vorkommenden Störungen die Ursache derselben rasch aufzufinden, sondern es ist auch das Raumerfordernis für die Aufstellung derartiger Einrichtungen, besonders wenn es sich um grössere Anlagen handelt, nicht unbeträchtlich.

Bei der Konstruktion des durch die untenstehenden Abbildungen Fig. 139, 140 und 141 veranschaulichten Apparates leitete mich nun das Bestreben, dem erwähnten Uebelstande abzuhelfen und die für die gebräuchlichen elektroanalytischen Bestimmungs- und Trennungsmethoden unbedingt erforderlichen Nebenvorrichtungen in einem Apparate zu vereinen.

Der Apparat ist zusammengesetzt aus einem Rheostaten mit 110 Ω Gesamtwiderstand, einem Volt-Konstantapparat zur Erzielung bestimmter Spannungen und einer Vorrichtung zur Einschaltung der Messapparate.

Diese drei oben beschriebenen Vorrichtungen sind an einem Holzgestell angebracht und befestigt. Das Holzgestell besteht (siehe Fig. 139) aus einer starken Grundplatte *A*, einem quadratischen Kastenrahmen *B* und einem Kastendeckel *C*.

Fig. 139.

Die einzelnen Dimensionen sind in der Zeichnung eingetragen. Der Kasten *C* enthält die acht Spulen des Rheostaten sowie die Drahtwindungen des Volt-Konstantapparates und ist mit der Grundplatte *A* vermittelst dreier Messingstifte *m*, welche am unteren Ende aufgeschlitzt sind und in die Oeffnungen der Grundplatte passen, fest verbunden. Will man den Apparat auseinandernehmen, so genügt es, den Kastendeckel *C* etwas kräftig nach oben zu ziehen, die Stifte gehen aus den Oeffnungen heraus und der Apparat ist zerlegt.

Die Schaltweise des Apparates ist aus der schematischen Darstellung Fig. 140 zu ersehen. Die Klemme K_1 am Deckel *C* wird mit dem negativen Pole der Stromquelle (Akkumulatoren, Elemente u. s. w.) verbunden. Von der Klemme führt die Verbindung zu den vier bifilar gewickelten Drahtspulen von 40, 30, 20 und 10 Ω Widerstand bis zu dem Ausschalter *b*, der den Zweck hat, den Rheostaten (bei Verwendung des Volt-Konstantapparates) auszuschalten. Von da ab befinden sich noch weitere vier Spulen von 4, 3, 2 und 1 Ω Widerstand. Die Stromleitung endet in der Grundplatte beim Punkte x_2.

Durch den metallischen Ampère-Umschalter $x_1 y_1 - x_2 y_2$ fliesst der Strom durch das Verbindungsstück *S* (befestigt an der Kastenwand) zum Punkte x_1 und von da durch einen starken Kupferdraht zur Klemme Z_1, die mit der Kathode der Elektrolysierzelle *EZ* in Verbindung steht. Von der Zelle, deren Anode mit der Klemme Z_2 verbunden ist, gelangt der Strom durch die Kupferleitung der Grundplatte und den Metall-

Fig. 140.

stift *m* direkt zur Klemme K_2, die mit dem positiven Pol der Stromquelle verbunden ist.

Die zweite Vorrichtung, der Volt-Konstantapparat, dient zur Entnahme bestimmter Spannungen und ist nach dem Gefällsdrahtprinzip konstruiert. Soll der Apparat benutzt werden, so wird der Rheostat durch den Ausschalter *b* aus dem Stromkreise ausgeschaltet und der Volt-Konstantapparat durch das Aufschieben der Metallleisten (die mit den Klemmen K_1 und K_2 drehbar befestigt sind) auf die Metallknöpfe q_1 und q_2 in den Stromkreis eingeschaltet. Der Strom fliesst hier von der positiven Klemme K_2 durch eine Spule von 10 Ω Widerstand zu den Metallknöpfen 10 bis 20 und von da über $q_1 K_1$ zu den Akkumulatoren. Die Metallknöpfe 10 bis 20 sind in einer Kreislinie angeordnet und unter-

einander mit einem Nickelindraht von je 1 Ω Widerstand verbunden. Im Mittelpunkte des Kreises A dreht sich eine metallische Kurbel B, die über alle Knöpfe 10 bis 20 federnd gleitet, so dass jeder Knopf mit der Kurbel in Verbindung gesetzt werden kann. Die Kurbel hat in der Verlängerung ihrer Axe einen, oben beschriebenen, Stift, der in eine Oeffnung der Bodenplatte passt, welcher wieder mit dem zur Zelle führenden Drahte bei 2 verbunden ist. Will man einen Strom von bestimmter Spannung ableiten, so stellt man die Kurbel an dem betreffenden Knopf ein, und der Strom fliesst dann durch dieselben Klemmen $Z_1 Z_2$ zur Zelle ZE.

Je nach der Zahl der eingeschalteten Akkumulatoren variiert auch die Zahl der möglichen Spannungen, die man durch den Apparat erzielen kann. Aus der nachfolgenden Tabelle ersieht man deutlich die Spannungsunterschiede und Variationen, die möglich sind, wenn man 1, 2 oder 3 Akkumulatoren in den Apparat einschaltet.

Kurbelstellung auf	Anzahl der Akkumulatoren	Spannungsabfall in Volt	Anzahl der Akkumulatoren	Spannungsabfall in Volt	Anzahl der Akkumulatoren	Spannungsabfall in Volt
10	1 Akkumulator = 2 Volt	1,0	2 Akkumulatoren = 4 Volt	2,0	3 Akkumulatoren = 6 Volt	3,0
11		1,1		2,2		3,3
12		1,2		2,4		3,6
13		1,3		2,6		3,9
14		1,4		2,8		4,2
15		1,5		3,0		4,5
16		1,6		3,2		4,8
17		1,7		3,4		5,1
18		1,8		3,6		5,4
19		1,9		3,8		5,7
20		2,0		4,0		6,0
0		—		—		—

Aus der angeführten Tabelle ist leicht ersichtlich, dass die angegebenen Spannungsverhältnisse grösstenteils für die elektroanalytischen Trennungen ausreichen.

Die Schaltvorrichtungen für die Messapparate sind bei diesem Apparate an der Grundplatte A, vorn vor dem Kasten C, angebracht. Wie die Fig. 140 zeigt, befinden sich zwei Einschalter, der eine für das Ampèremeter $x_1 y_1 - x_2 y_2$, und der andere für das Voltmeter $s_1 u_1 - s_2 u_2$. Die Einschalter bestehen aus je zwei Metallstücken $x_1 y_1 - x_2 y_2$ und $u_1 s_1 - u_2 s_2$, die an beiden Enden mit einer isolierenden Handhabe fest verbunden sind.

Der Einschalter für das Ampèremeter ist mit seiner isolierten Axe in den Lagerpunkten $x_1 - x_2$ drehbar befestigt. Wird mit dem Ampèremeter nicht gemessen, so stellt man den Einschalter so ein, dass sich das Metallstück S zwischen den Metallstücken des Einschalters einpresst und so die Verbindung $x_2 - S - x_1$ bewerkstelligt.

Will man mit dem Ampèremeter messen, so drückt man den Einschalter herab, dabei klemmt er sich in die federnden Verbindungsstücke y_1 und y_2 ein und schliesst so durch die Klemmen M_1 und M_2 das Ampèremeter in den Stromkreis ein. Soll also der Strom durch die Zelle fliessen,

Fig. 141.

so muss der Ampèremeter-Einschalter mit dem Metallstück S verbunden sein, denn wird der Einschalter in eine Lage gebracht, wo er weder das Metallstück S noch die metallischen Verbindungsstücke y_1 und y_2 berührt, so ist die Zelle sowie der ganze Apparat aus dem Stromkreis ausgeschaltet.

Der Voltmeter-Einschalter ist dem Ampèremeter-Einschalter vollständig gleich nachgemacht. Steht er aufrecht, so ist das Voltmeter ausgeschaltet, da zwischen $s_1 u_1$ und $s_2 u_2$ keine Verbindung besteht. Drückt man ihn an die Metallstücke u_1 und u_2 nieder, so wird das Voltmeter durch die Verbindung der Klemmen M_1 und M_2 mit u_1 und u_2 in den Stromkreis eingeschaltet.

In der Fig. 141 sieht man den kompletten Apparat bei einer elektrolytischen Kupferbestimmung in Thätigkeit, sowie die Stellung des Ampèremeter-Einschalters bei der Stromstärkemessung. Links davon ist der Voltmeter-Einschalter in aufrechter Stellung zu sehen. Das Ein- und Ausschalten der Widerstandsspulen des Rheostaten geschieht bei diesem Apparate durch Metallplättchen, die in der Mitte um eine Schraube drehbar befestigt sind und mit ihren Enden an den Metallknöpfen liegen, die wieder mit den Widerstandsspulen verbunden sind. Zur leichteren Drehung der Metallplättchen sind dieselben oben mit einer länglichen Flügelschraube fest verbunden. Am Deckel des Apparates befindet sich oberhalb jeder Widerstandsspule ihr Wert in Ω bezeichnet; im Voltkonstantkreise sind auch alle Knöpfe mit der betreffenden Bezeichnung 10, 11, 12 u. s. w. bis 20 versehen. Steht die Kurbel am Kopfe, der die Bezeichnung *O* führt, so fliesst durch den Apparat kein Strom, wie das leicht aus der Fig. 140 zu ersehen ist.

Der Apparat wurde nach meinen Angaben von Herrn Pickard, Mechaniker, Wien X, Waldgasse 40, ausgeführt und im hiesigen Elektrolytischen Laboratorium ausprobiert. Ich erachte es für eine angenehme Pflicht, dem Leiter des hiesigen Laboratoriums, Herrn Prof. Dr. G. Vortmann, für sein freundliches Entgegenkommen und wertvolle Ratschläge an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank abzustatten.

Wien, im Mai 1902.

(Eingegangen: 23. Mai.)

REPERTORIUM.

ZUR THEORIE DER LÖSUNGEN.

Zur Kenntnis der Lösungen anorganischer Salze in Wasser. Wilhelm Biltz. Zeitschr. f. physik. Chemie **40**, 2, 185—221. Der Untersuchung der Ursachen, aus denen die anorganischen Salze vom Massenwirkungsgesetze abweichen, muss eine genaue Kenntnis der Grösse und Richtung dieser Abweichungen vorausgehen. Das zu diesem Zwecke vorliegende Thatsachenmaterial ist zwar sehr umfangreich, bezieht sich aber nur auf eine beschränkte Anzahl von Elektrolyten. Verf. unternimmt es daher, dasselbe zu erweitern, und zwar zunächst durch Messung des Dampfdruckes von Lösungen von $BaCl_2$, $SrCl_2$ und $CaCl_2$. Die Messungen wurden nach der von Ostwald angegebenen und von Walker ausgearbeiteten dynamischen Methode bei 25° bestimmt. Die angewendeten Konzentrationen betrugen 0,1 bis 1 n. In den höheren Konzentrationen ergab sich eine gute Uebereinstimmung mit älteren kryoskopischen Messungen, in den verdünnten zeigten sich beträchtliche Abweichungen, deren Ursachen nicht aufgeklärt sind.

Die nächste Aufgabe bestand in der Bestimmung von Gefrierpunktserniedrigungen, die möglichst genau im wesentlichen mit dem von Nernst und Abegg angegebenen Apparat ausgeführt wurden. Die Molekulardepression und somit die Dissociation nahm der Theorie entsprechend mit wachsenden Konzentrationen ab nur bei $CsCl$, $RbCl$, KCl, $KCNS$, KCN, KBr, KF; sie erreichte ein Maximum in 0,1—0,5 n. Lösungen bei NH_4Cl, $NaCl$, KJ (bei $NaCl$ hatte Smits[1]) in demselben Konzentrationsbereich ein Minimum gefunden). Sie wurde stetig grösser bei $HgCl_2$, $CuCl_2$, $CuBr_2$, $LiCl$, $LiBr$, LiJ; sie erreichte ein Minimum bei $ZnCl_2$, $MnCl_2$, $NiCl_2$, $CoCl_2$, $FeCl_2$.

Ordnet man die Alkalichloride nach der Grösse ihrer Abweichungen vom Massenwirkungsgesetz, so ergiebt sich die Reihenfolge *Cs*, *Rb*, *K*, NH_4, *Na*, *Li*. Die entprechende Reihenfolge für die Chloride der zweiwertigen Metalle ist *Ba*, *Sr*, *Cu*, *Zn*, *Mn*, *Ca*, *Ni*, *Co*, *Mg*, *Fe*, die der Anionen NO_3, *Cl*, *Br*, *J*. Eine Anzahl von Siedepunktsbestimmungen von Lösungen der Alkalichloride ergab ähnliche Resultate.

Ordnet man die Metallchloride nach ihrer Lösungswärme, so erhält man ganz dieselbe Reihenfolge, so dass der grössten Lösungswärme die grössten Abweichungen entsprechen. Auch bei den von Rothmund u. a. untersuchten Löslichkeitsbeeinflussungen lassen sich ähnliche Beziehungen erkennen.

Bei der Aufstellung der Theorie dieser Abweichungen vom Massenwirkungsgesetz schlägt Verf. nicht den jüngst von Nernst angegebenen Weg ein, nämlich die zwischen den ungespaltenen Molekeln und den freien Ionen wirkenden Kräfte in Rechnung zu ziehen, sondern nimmt eine Hydratation derselben an. Gesteht man den gelösten Molekeln und Ionen ein beträchtliches

1) Zeitschr. f. phys. Chemie **39**, 385, 1902; cf. auch Ref. diese Zeitschr. **8**, 11.

Wasserbindungsvermögen zu, so genügt dasselbe infolge der entstehenden Verminderung des Lösungsmittels, um die Abweichungen vom Massenwirkungsgesetze zu erklären. Diese Hydratation kann man als eine Komplexbildung auffassen; demzufolge müssen die schwächsten Ionen, Li und J, die grösste Tendenz dazu haben und sich am unregelmässigsten verhalten; dies hat die Erfahrung bestätigt. Umgekehrt müssen die stärksten Ionen, die Kationen Rb und Cs, und das Anion NO_3 am besten dem Massenwirkungsgesetz gehorchen. Verf. hat deshalb Lösungen von $RbNO_3$ und $CsNO_3$ kryoskopisch untersucht und ihre Dissociationsgrade berechnet. Während der Ausdruck $\frac{a^2}{(1-a)v}$ beim $RbNO_3$ mit wachsender Konzentration stetig abnimmt, ist er beim $CsNO_3$ in einem Konzentrationsbereich von 0,0077 bis 0,43 n. absolut konstant: das Cäsiumnitrat ist somit der erste starke Elektrolyt, welcher dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz gehorcht. Berechnet man die Dissociationsgrade beider Salze aus ihren Leitfähigkeiten bei 25°, so ergiebt sich auch beim $CsNO_3$ diese Konstanz nicht, sondern die Dissociationskonstante zeigt das bekannte Steigen mit wachsender Konzentration. Der Quotient $\frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$ scheint daher, wie es schon Jahn behauptet hat, kein exaktes Maass für den Dissociationsgrad zu sein.

Nimmt man an, dass alle starken Elektrolyte annähernd so dissociiert sind wie das Cäsiumnitrat, so kann man aus dem vorliegenden Thatsachenmaterial einen ungefähren Rückschluss auf die Anzahl Wassermolekeln ziehen, die von einer Molekel gelösten Stoffs gebunden werden. Es ergiebt sich, dass im Konzentrationsbereich von 0,1 bis 0,5 n. von KCl ungefähr 26 bis 15, von $NaCl$ 25 bis 19 und von LiJ ungefähr 40 Moleküle Wasser addiert werden müssen. Diese Zahlen sind nicht absolut unwahrscheinlich, da man ja auch in festem Zustande sehr wasserreiche Hydrate kennt.

Als weitere Ursache der Abweichungen hat man wohl bei allen Elektrolyten bis zu einem, wenn auch kleinen Grade Hydrolyse und Autokomplexbildung anzunehmen.

Die Schlusssätze der schönen und gründlichen Abhandlung scheinen dem Ref. nicht ganz einwandfrei zu sein. Hydrolyse ist bei Salzen starker Basen und Säuren wohl sehr unwahrscheinlich, Autokomplexbildung müsste den Dissociationsgrad in konzentrierten Lösungen zu klein erscheinen lassen, während man ihn thatsächlich, wie das Ansteigen der Dissociationskonstante beweist, übereinstimmend nach allen Methoden zu gross findet. Auch die Berechnung der Anzahl der gebundenen Wassermolekeln ist wohl nicht statthaft. Ist nämlich die Hydratation so beträchtlich, so haben wir auch in 0,1 bis 0,5 n. Lösungen keine verdünnten Lösungen vor uns, bei denen die Anzahl der Moleküle des Lösungsmittels gross gegen die des gelösten Stoffes sind. Die Molzahl des Wassers müsste sich z. B. in einer halbnormalen LiJ-Lösung bei Annahme einer Dissociation von etwa 60% von 55 auf 23 vermindern. Es ist klar, dass in solchen Gemengen die van't Hoffschen Gesetze ungültig und die osmotischen Methoden kein Maass für die Molekelzahl der gelösten Stoffe sind, was Verf. wohl zur Berechnung derselben angenommen haben muss.

O. Sackur.

Ueber die Berechnung des osmotischen Druckes einiger Lösungen aus den elektromotorischen Kräften von Konzentrationsketten. Von M. T. Godlevski, Extrait du Bull. de l'Acad. des Sciences de Cracovie, Classe des Sciences mathématiques et naturelles, März 1902, 146—163.

Auf Grund der theoretischen Untersuchungen von Natanson (Ostwalds Zeitschr. **10**, 748) stellt Verfasser eine Gleichung auf zwischen der elektromotorischen Kraft einer Konzentrationskette und einer thermodynamischen Funktion f der beiden Lösungen. Diese Funktion f ist gleich der Differenz der thermodynamischen Potentiale des einen Lösungsmittels und des Lösungsmittels in der betreffenden Lösung. Sie wird gleich dem osmotischen Drucke, wenn man die Kompression des Lösungsmittels beim Herstellen der Lösung vernachlässigt. Gelten die Gasgesetze, so ist f proportional der Molekelzahl, d. h. proportional dem van't Hoffschen Faktor i. Verfasser untersucht Konzentrationsketten von der Form

$$Zn \mid \underset{\text{verd.}}{ZnCl_2} - HgCl \mid Hg \mid HgCl - \underset{\text{konz.}}{ZnCl_2} \mid Zn$$

$$Cd \mid \underset{\text{verd.}}{CdSO_4} - Hg_2SO_4 \mid Hg \mid Hg_2SO_4 - \underset{\text{konz.}}{CdSO_4} \mid Cd$$

$$Cd \mid \underset{\text{verd.}}{CdCl_2} - HgCl \mid Hg \mid HgCl - \underset{\text{konz.}}{CdCl_2} \mid Cd$$

nach der Poggendorfschen Kompensationsmethode bei 25°. Als Nullinstrument diente ein empfindliches Galvanometer. An Stelle der reinen Metalle verwendete er die betreffenden Amalgame. Es wurde immer eine 0,001 n. Lösung als verdünnteste der Reihe nach gegen konzentrierte geschaltet. Die Potentialdifferenzen blieben konstant, wenn das verwendete Amalgam genügend rein war. Die Resultate für $ZnCl_2$ sind im Auszug in folgender Tabelle angegeben; 0,002 η bedeutet die Normalität der konzentrierteren Lösung, e die elektromotorische Kraft in Millivolt und w den unter einer vereinfachenden Annahme berechneten osmotischen Druck derselben in Atmosphären.

0,002 η	e	w
0,005	60,2	0,3374
0,01	85,7	0,6608
0,05	136,6	3,045
0,1	158,4	6,048
0,5	208,1	29,77
1	230,3	60,68
2	252,8	125,4
5	283,9	346,4
10	329,7	1126
15	380,6	2765
16,35	405,0	3829
17,5	430,1	5053

Berechnet man aus den Messungen den Dissociationsgrad und vergleicht diese Werte mit den aus den Leitfähigkeiten berechneten, so ergiebt sich ausser in den verdünntesten Lösungen keine gute Uebereinstimmung, z. B. bei $ZnCl_2$.

0,002 η	i (aus Leitfähigkeit)	i (aus elektromotorischer Kraft)
0,001	2,887	
0,01	2,728	2,732
0,1	2,446	2,500
1	1,970	2,508

Die Werte für $CdCl_2$ und $CdSO_4$ stimmen ebenfalls nicht überein, bei letzterem sogar nicht einmal in den verdünntesten Lösungen.

Zum Schluss werden die Ergebnisse graphisch dargestellt; eine Theorie für die Abweichungen wird nicht versucht. Sackur.

LITTERATURÜBERSICHT.

(B. f.) = Besprechung folgt.

Wissenschaftliche Elektrochemie.

(Drudes) Annalen der Physik (4) **8**, 233—243. W. Seitz. Vergleich einiger Methoden zur Bestimmung der Grösse e/μ bei Kathodenstrahlen.

ib. (4) **8**, 244—266. W. Wien. Untersuchung über die elektrische Entladung in verdünnten Gasen (siehe Würzburger Vortrag des Verf.).

ib. (4) **8**, 267—311. J. Traube. Theorie der kritischen Erscheinungen und der Verdampfung. Beitrag zur Theorie der Lösungen. (B. f.)

ib. (4) **8**, 336—347. P. Drude. Zur Messung der Dielektrizitätskonstanten vermittelst elektrischer Drahtwellen. (B. f.)

ib. (4) **8**, 372—387. M. Wien. Ueber die Polarisationskapazität des Palladiums. (B. f.)

ib. (4) **8**, 388—404. A. Winkelmann. Ueber die Diffusion von Wasserstoff durch Platin. Die im übrigen rein physikalische Untersuchung kommt zu folgendem, für die Elektrochemie wichtigen Resultat: Die Diffusion des Wasserstoffes durch glühendes Platin geht nicht proportional dem jeweiligen Druck des Gases vor sich. Diese Diffusion ist höchst wahrscheinlich von einer Dissociation der Wasserstoffmoleküle begleitet; nur die Atome, nicht auch die Moleküle des Wasserstoffes treten durch das Platin hindurch. H. D.

Zeitschr. f. phys. Chemie **40**, 689—736. B. D. Steele. Die Messung von Ionengeschwindigkeiten in wässerigen Lösungen und die Existenz komplexer Ionen. (B. f.)

ib. **40**, 737—745. R. Abegg und W. Gaus. Beiträge zur Theorie der direkten Bestimmungsmethoden von Ionenbeweglichkeiten. (B. f.)

Gött. Nachr., mathem.-phys. Klasse **1902**, 20—42. M. Abraham. Dynamik des Elektrons.

ib. **1901**, 169—200. W. Voigt. Elektronenhypothese und Theorie des Magnetismus.

ib. **1902**, 1—19. E. Bose. Ueber die Natur der Elektrizitätsleitung in elektrolytischen Glühkörpern. (B. f.)

Chem. News **85**, 241—243 und 253—254. H. E. Armstrong. The Conditions determinative of chemical Change and of Electrical Conduction in Gases, and on the Phenomena of Luminosity. (Fortsetzung angekündigt.)

ib. **85**, 249. Th. W. Richards und B. S. Merigold. A new Investigation concerning the Atomic Weight of Uranium. (Schluss.) Verf. fassen ihre Arbeit dahin zusammen, dass das Atomgewicht des Urans 238,53 ist, wenn Sauerstoff = 16 und Brom = 79,955 angenommen wird.

Phys. Zeitschr. **3**, 45—46. K. v. Wesendonck. Notiz über polare Unterschiede bei Spitzenentladungen und die Verhältnisse der Ionengeschwindigkeit.

Sitzung der Akad. d. Wissensch. in Wien, 15. Mai 1902. K. Kellner. Ueber das Verhalten von Brom gegen elektrische Ströme von hoher Spannung. Vortrag, in welchem die Beobachtungen Kellners, welche er der Versammlung in Würzburg vorgetragen hat (vergl. den demnächst erscheinenden Versammlungsbericht) über das Verhalten des Broms gegen Teslaschwingungen mitgeteilt werden. Redner schlägt für das neue Element den Namen Austrium (*At*, Atomgewicht = 100) vor. Nach dem späteren Vortrag in Würzburg zu urteilen, scheint jedoch Kellner von der Ansicht, es mit einem neuen Elemente zu thun zu haben, zurückgekommen zu sein. H. D.

Chemiker-Zeitung **26**, 478—481. H. Ley. Bericht über die Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie. Ein hauptsächlich die chemische Seite der Verhandlungen betonender, in vorzüglicher Weise das Wesentliche treffender Bericht. H. D.

Electrochem. Zeitschr. **9**, 51—55. J. G. Mac Gregor. Ueber die Erniedrigung des Gefrierpunktes in wässerigen Lösungen von Elektrolyten. (Schluss angekündigt.)

ib. **9**, 55—63. G. Platner. Die Maxwellsche Theorie der Elektrizität und ihre Bedeutung für die Elektrolyse. (Fortsetzung angekündigt.)

ib. **9**, 63—67. R. Mewes. Leitungswiderstand, bezw. -vermögen von Metallen, Legierungen und gelösten Elektrolyten. (Fortsetzung angekündigt.)

Comptes rendus **134**, 1083—1087. H. Moissan. Étude du siliciure de lithium. Verf. hat das Silicid Li_6Si_2 dargestellt und beschreibt seine Eigenschaften.

Chemische Industrie **25**, 252—255. H. Borns. Die Elektrochemie im Jahre 1901. Sachlich angeordnete Litteraturübersicht mit kurzer Inhaltsangabe der Arbeiten.

Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **35**, 1764—1773. P. Walden. Ueber den mehrwertigen Sauerstoff. (B. f.)

ib. **35**, 1871—1873. O. Brunck. Die elektrolytische Bestimmung des Wismuts. (B. f.)

Electr. Anz. **19**, 1264—1265. Ueber die Schmelzung der Kohle. Besprechung der Arbeit von Ludwig, diese Zeitschrift **8**, S. 273.

Gaz. chim. ital. **1901**, (II) 1. M. G. Levi. Ueber die basische Energie des Silberoxydes in wässeriger Lösung. (B. f.)

ib. **1901** (II), 138—145. G. Oddo. Phosphoroxychlorid als Lösungsmittel in der Kryoskopie. (B. f.)

Transact. Chem. Soc. **81**, 456—469. B. D. Steele und R. B. Denison. Die Ueberführungszahlen in sehr verdünnten Lösungen. (B. f.)

Zeitschr. f. anorgan. Chemie **31**, 1—41. G. Bodländer und O. Storbeck. Beiträge zur Kenntnis der Cuproverbindungen. I. (B. f.)

ib. **31**, 42—91. F. Russ. Ueber Nioboxalsäure. (B. f.)

ib. **31**, 136—145. V. Rothmund. Ueber die Bildung von Calciumcarbid. (Siehe S. 348.)

Zeitschr. d. Oesterr. Ingenieur- u. Architekten-Vereins **54**, 413—422. A. Budau. Ueber die Wirkungsweise des Wassers in den Laufrädern und Freistrahlturbinen. Der Aufsatz behandelt rechnerisch die für die Elektrochemie so wichtig gewordene Ausnutzung von Wasserkräften. „Die Zukunft gehört den Löffelturbinen.“

Zeitschr. f. angew. Chemie **15**, 525—537. M. Roloff. Die Theorie der elektrolytischen Dissociation. (Fortsetzung angekündigt.)

ib. **15**, 543—545. O. Sandmann. Ueber einige neue Reaktionen des Calciumcarbids und des Acetylens. Die Mitteilung der vom Verf. wiedergegebenen Reaktionsformeln giebt am besten eine Uebersicht über den Inhalt der Arbeit.

$CCl_4 + 2C_2H_2 = 5C + 4HCl.$
$C_2H_2 + CHCl_3 = 3C + 3HCl.$
$2CaC_2$ (glühend) $+ CCl_4 = 5C + 2CaCl_2.$
$3CaC_2$ „ $+ 2CHCl_3 = 8C + 3CaCl_2 + 2H.$
$3CaC_2$ „ $+ 2CHBr_3 = 8C + 3CaBr_2 + 2H.$
$2CaC_2$ „ $+ CS_2 = 5C + 2CaS.$
$2CaC_2$ „ $+ 5CS_2 = 9C + 2CaS_5.$
$CaC_2 + KSCN = CaS + KCN + 2C.$
$CaC_2 + 5KSCN = CaS_5 + 5KCN + 2C.$ H. D.

ib. **15**, 537—543. H. Danneel. Verhandlungen der Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie. Referate, kurz über die elektrotechnischen, eingehender über die chemischen und elektrochemischen Vorträge.

Elektrotechn. Zeitschr. **23**, 522—524. H. Danneel. Verhandlungen der Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie. Kurze Referate über die chemischen, eingehendere über die elektrotechnischen Vorträge.

Sitz. d. Russ. phys. chem. Ges., Petersburg 25. April 1902. A. Plotnikow. Leitfähigkeit von Lösungen von Aluminiumbromid und der komplexen Verbindung $AlBr_3Br_2C_2H_5BrCl_2$.

The Electrician **49**, 235—236. G. J. Burch. The Capillary Electrometer. (B. f.)

Phil. Mag. (6) **3**, 212—225. P. J. Kirkby. Ueber die in der Luft durch die Bewegung negativer Ionen erzeugte Leitfähigkeit.

Proc. Roy. Soc. **69**, 277—282. C. T. R. Wilson. Freiwillige Ionisation der Gase.

Atti R. Acad. dei Lincei Roma[s] **11** (1), 227—284. P. Ciamician und P. Silber. Chemische Wirkungen des Lichtes. (B. f.)

Journ. prakt. Chem. (2) **65**, 295—299. Th. Wohlfahrt. Ueber die elektrochemische Reduktion von 2,2-Dinitrodiphenyl zu Phenazon, und einige Derivate der Phenazons. (B. f.)

Engineer. and Min. Journ. **73**, 654—655. G. Steiger und E. T. Allen. A new Government Laboratory and its Works.

L'Eclairage électrique **31**, 201—207. L. Weber und H. Roberjot. Nouvelles méthodes pour la mesure de la résistance intérieure des piles. (B. f.)

ib. 207—212. J. Reyval. Ampèremètres et voltmètres caloriques Chauvin et Arnoux.

Transact. of the Nov. Scot. Inst. of. Science **10**, 409—421. T. C. Hebb. On a Determination of the Freezing-point Depression constant for Electrolytes. (B. f.)

Technische Elektrochemie.

Electr. World and Engin. **39**, 868. C. P. Townsend. Mercury Cathode Cells. Electric Combustion Furnace. Beschreibung zweier Zellen von Reed und eines Ofens von Carr.

London Electr. Times, 24. April; Electr. World and Engin. **39**, 878. Rhodin. Soda and Bleach. Besprechung des Vortrages vor der Soc. of Chem. Ind.

Engin. and Min. Journ. **73**, 658—659. C. P. Townsend. The Acker Electrolytic Alkali Process. Aus Electr. World and Engin.

ib. **73**, 700. Electrolytic Precipitation of Gold. Patent von Kendall.

La chimica industriale **4**, 145—151. V. Lucchini. Il processo elettrosiderurgico „Stassano". Schluss. (B. f.)

Electricien **23**, 328—332, 339—342. W. H. Palmer. Les accumulateurs dans l'exploition des automobiles électriques. Uebersetzung aus Electr. World and Engin.

L'Eclair. électr. **31**, 252—255. Reyval. Accumulateurs Gould.

ib. **31**, 255—259. L. J. Accumulateur Hansen et Petersen. Nouveau système d'accumulateur Edison. Accumulateur Relin et Rosier. Accumulateur Pescatore. Accumulateur Greveling. Eingehende Patentbesprechungen.

Le génie civil **41**, 72—75. L. Guillet. Le procédé Mond pour l'éxtraction du Nickel.

Transactions of the New York Electric Society. 15. Jan. 1902. F. A. C. Perrine. Power Plants of the Pacific Coast. Separatabdruck vom Verf. Die kleine, mit zahlreichen, vorzüglich ausgeführten Bildern versehene Schrift dürfte für alle, die mit der Anlage von Kraftcentren zu thun haben, von grossem Interesse sein. H. D.

Acetylen in Wissenschaft und Industrie **5**, 133—136. A. Rossel und A. Landrist. Der Phosphorwasserstoff-Gehalt des Roh-Acetylens und die Herstellung des technisch reinen Acetylens. Ist über 40 ccm Phosphorwasserstoff in 100 Liter Acetylen, so muss das Acetylen vor dem Gebrauch als Beleuchtungsmittel gereinigt werden, da die Verbrennungsgase die Atmungsorgane angreifen. Verff. haben verschiedene Reinigungsmethoden geprüft und kündigen weitere Untersuchungen darüber an. H. D.

Elektrochem. Zeitschr. **9**, 67—68. A. Fischer. Ueber den Ersatz des Mononatriumsulfits durch Dinatriumsulfit in cyankalischen Messingbädern. Polemik gegen Pfanhauser.

Eingelaufene Bücher und Monographieen (B. f.).

Die Wechselstrom-Leitungen in ihren Anordnungen und Berechnungen. Von Dr. Paul Berkitz. Verlag von G. Kühlmann, Dresden.

Grundriss der qualitativen Analyse. Von W. Böttger. Verlag von Engelmann, Leipzig.

Schaltungsbuch für Schwachstrom-Anlagen. Von Max Lindner. Verlag von Hachmeister & Thal in Leipzig.

Chemischer Führer durch die Industrie- und Gewerbe-Ausstellung Düsseldorf 1902. Bearbeitet von Dr. G. Keppel, Darmstadt. Verlag von S. Hirzel, Leipzig.

La théorie de l'accumulateur au plomb. Par Friedrich Dolezalek, traduit de l'allemand par Ch. Liagre. Paris, Librairie Polytechnique Ch. Béranger.

PATENTNACHRICHTEN

für die elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Anmeldungen.

(Text und Abbildungen dieser Anmeldungen können im Patentamte eingesehen werden. Bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Datum der Auslage ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig. Auszüge aus diesen Anmeldungen können von den Abonnenten dieser Zeitschrift durch Vermittlung der Verlagsbuchhandlung bezogen werden.)

Am 13. März 1902:

Elmore, County of York, Verfahren zur Trennung der metallischen von den mineralischen Bestandteilen der Erze. E. 6799 vom 19. 1. 00. Kl. 1a.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen, Verfahren zur Darstellung von Kontaktkörpern für den Schwefelsäureanhydridprozess. B. 28896 vom 23. 3. 01. Kl. 12g.

Brochet u. Ranson, Paris, Verfahren zur Darstellung von Aetzalkalien auf elektrolytischem Wege. B. 30458 vom 5. 8. 01. Kl. 12l.

Hahn, Heiligenhaus, Diaphragma für Kohle-Zink-Elemente. H. 25747 vom 1. 4. 01. Kl. 21b.

Hopfelt, Berlin, Elektrischer Widerstand mit pulverförmiger Widerstandsmasse. H. 26150 vom 13. 6. 01. Kl. 21c.

Nodon, Paris, Stromrichter und Kondensator für Wechselstrom. N. 6005 vom 6. 1. 02. Kl. 21g.

de Bechi, London, Verfahren zur Entzinkung und weiteren Verarbeitung sulfidischer Mischerze in einem ununterbrochenen Arbeitsgange. B. 27190 vom 23. 6. 00. Kl. 40a.

Davie, Glasgow, Apparat zur Verdampfung von Seewasser. D. 9994 vom 24. 7. 99. Kl. 85a.

Am 17. März 1902:

Hall, Niagara Falls, Verfahren zur Gewinnung reiner Thonerde aus Bauxit und ähnlichem Material auf nassem Wege. H. 24467 vom 14. 8. 00. Kl. 12m.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Bleisuperoxyd. Zusatz zu Patent Nr. 124512. C. 9940 vom 18. 6. 01. Kl. 12n.

Gayley, Pittsburg, Verfahren und Vorrichtung zum Trocknen von Luft für hüttentechnische und andere Zwecke durch Abkühlung. G. 14581 vom 19. 6. 00. Kl. 18a.

Haack, Godesberg, Verfahren zur Darstellung von Bleiweiss. H. 26227 vom 26. 6. 01. Kl. 22f.

Redlich, Berlin, Verfahren zur Schmelzung von Glasmasse durch elektrische Widerstandserhitzung. R. 14520 vom 1. 8. 00. Kl. 32a.

Chester & Co., Lim., London, Zerlegbarer Laugebehälter. C. 10191 vom 4. 10. 01. Kl. 40a.

Società Italiana Di Applicationi Elettriche, Turin, Verfahren zur Gewinnung von Metallen, deren Verwandtschaft zu Chlor geringer ist, als die des Natriums aus oxydischen Erzen. S. 15181 vom 8. 7. 01. Kl. 40a.

Cassin, Paris, Verfahren zur Vorbereitung von Aluminiumgegenständen für die galvanische Plattierung. C. 10120 vom 28. 8. 01. Kl. 48a.

d'Andrimont, Lüttich, Aus einzelnen Lamellen bestehende Anode. A. 8230 vom 16. 7. 01. Kl. 48a.

Am 20. März 1902:

Castellazzo, Paris, Vorrichtung zum Verarbeiten von Brikettierungsgut unter Abschluss der Luft. C. 8907 vom 19. 3. 00. Kl. 10b.

Theissen, Baden-Baden, Verfahren zur Reinigung von Gasen und zur Gewinnung von in den Gasen enthaltenen Bestandteilen. Zusatz zu Patent Nr. 111825. T. 7393 vom 25. 2. 01. Kl. 12e.

Trippe, Essen, Verfahren zur Unschädlichmachung und Verarbeitung der Ablaugen der Sulfitzellstofffabrikation unter Gewinnung von Schwefel, bezw. dessen Verbindungen durch Eindampfen. T. 7430 vom 14. 3. 01. Kl. 12l.

Kölner Russfabriken, A.-G., Köln, Verfahren zur Herstellung von Russ und Teer. K. 21066 vom 27. 3. 01. Kl. 22f.

Peters, Homburg, Verfahren zur Herstellung eines zur Ueberführuug in Bleiweiss besonders geeigneten Bleihydroxydes. T. 12524 vom 30. 4. 01. Kl. 22f.

American Tin Plate Company, New York, Vorrichtung zum Verzinnen, Verzinken u. s. w. von Blechen. A. 8326 vom 17. 6. 01. Kl. 48b.

Am 24. März 1902:

Krauschwitzer Thonwarenfabrik für chemische Industrie, vorm. Ludwig Rohrmann, A.-G., Krauschwitz, Kühlflasche aus Thon zum Verdichten von Dämpfen. K. 21646 vom 22. 7. 01. Kl. 12f.

Boehringer & Söhne, Waldhof, Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Hydroxylamin. B. 29706 vom 25. 7. 01. Kl. 12k.

von Glenck, Kornmann & Co., Schweizerhalle, Verfahren zur Reinigung von Sole von Kalksalzen. G. 15889 vom 15. 7. 01. Kl. 12l.

Merck, Darmstadt, Verfahren zur Darstellung von Pseutotropin. M. 20086 vom 26. 7. 01. Kl. 12p.

Meurer, Köln, Verfahren zum Rotfärben von Glas mittels Kohlenstoffes. M. 19410 vom 15. 3. 01. Kl. 32b.

Elektrogravüre, G. m. b. H., Leipzig-Sellershausen, Regelbarer Antrieb der Werkstücke und des Modells bei Relief-Kopieen und Reduziermaschinen. E. 7762 vom 11. 7. 01. Kl. 38b.

Friswell und The British Uralite Comp., Lim., London, Verfahren zur Herstellung feuersicherer Körper aus Asbest und Kreide oder dergl., welche mit einem Silikat durchtränkt und mit Kohlensäure behandelt werden. F. 15106 vom 3. 6. 01. Kl. 80b.

Rieder, Genf, Verfahren zur Herstellung metallisierter Gegenstände aus plastischem Material, Metallpulver und einer reduzierbaren Metallsalzlösung. R. 15388 vom 13. 4. 01. Kl. 80b.

Am 27. März 1902:

Perrier, Paris, Verfahren zur fraktionierten Destillation. P. 10813 vom 15. 7. 99. Kl. 12a.

Winand, Charkow, Vorrichtung zum Abscheiden von festen und flüssigen Bestandteilen, bezw. Verunreinigungen aus Flüssigkeiten, Dämpfen und Gasen. W. 16933 vom 16. 11. 00. Kl. 12e.

Trainer, Bochum, Verhüttungsverfahren für mulmige Erze, Gichtstaub und dergl. T. 7147 vom 24. 9. 00. Kl. 18a.

Chemische Fabrik, Marienhütte, Langelsheim a. H., Verfahren zur Aufschliessung von zink- und baryumhaltigen Bleischlacken. Zusatz zu Patent Nr. 112018. C. 10218 vom 19. 10. 01. Kl. 40a.

Kirkpatrick-Picard, London, Verfahren zur Verhüttung von zusammengesetzten Schwefelerzen. insbesondere von bleireichen Zinkerzen. P. 12760 vom 16. 7. 01. Kl. 40a.

Am 1. April 1902:

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., Verfahren zur Darstellung von Nitriten aus Nitraten auf elektrolytischem Wege. C. 10269 vom 11. 11. 01. Kl. 12i.

Siemens & Halske, A.-G., Berlin, Sicherheitsvorrichtung an Ozonapparaten mit Wasserkühlung. S. 15639 vom 7. 11. 01. Kl. 12i.

Spence & Sons, Lim., Manchester, Verfahren zur gleichzeitigen Darstellung von Natriumbichromat und Natriumbicarbonat. S. 14933 vom 1. 5. 01. Kl. 12m.

Hermite & Cooper, Paris, Verfahren zur Herstellung thermoelektrischer Säulen aus Schwefelkupfer. H. 26318 vom 31. 12. 00. Kl. 21b.

Internationales Patent- und Maschinen-Export- und Importgeschäft Lüders, Görlitz, Trennungsgitter für Elektrodenplatten. T. 7371 vom 23. 7. 00. Kl. 21b.

Winter & Pappenheim, Berlin, Elektrischer Schmelzofen für hohe Temperaturen, namentlich für zahnärztliche Zwecke. W. 17854 vom 29. 6. 01. Kl. 21h.

Chemische Fabrik Flörsheim, Dr. Nördlinger, Flörsheim, Verfahren zum Entfärben von Rohschwefelbaryumlaugen. C. 9783 vom 15. 4. 01. Kl. 22f.

Prister, Gradisca, Verfahren zum Fällen von Edelmetallen, insbesondere von Gold aus angesäuerten Cyanidlösungen. P. 12642 vom 7. 6. 01. Kl. 40a.

D'Arsonval, Paris, und Vaugeois, Billancourt, Vorrichtung zum Pressen von gerippten Stromsammlerplatten. A. 8494 vom 2. 2. 01. Kl. 49i.

Bornkessel, Mellenbach, Verfahren und Vorrichtung zum Zuschmelzen von Glasröhren. B. 30023 vom 11. 9. 01. Kl. 32a.

Am 3. April 1902:

Osann, Engers, Verfahren zur Reinigung von Gasen von Staub. O. 3762 vom 17. 10. 01. Kl. 12e.

Clancy & Marsland, Sydney, Verfahren zur Abkürzung der Röstzeit für zinkhaltige sulfidische Mischerze. C. 9538 vom 4. 1. 01. Kl. 40a.

Minet, Paris, und Neuburger, Berlin, Verfahren zur Vorwärmung der Beschickung elektrischer Oefen. M. 18313 vom 19. 6. 00. Kl. 40a.

Am 7. April 1902:

Ganz & Co. und Szanka, Budapest, Verfahren zur Befestigung gut leitender Kontakte auf keramischen. kohlehaltigen Widerstandskörpern. G. 15195 vom 13. 8. 00. Kl. 21c.

Boniver, Mettmann, Tiegel-Schmelzofen. B. 28947 vom 30. 3. 01. Kl. 31a.

The Union Carbide Company, Chicago, Elektrischer Ofen mit drehbarer Ofensohle. U. 1719 vom 8. 8. 00. Kl. 21h.

Schumann & Co., Leipzig-Plagwitz, Vorrichtung zum Schmelzen von Legierungen oder leicht schmelzbaren Metallen und Giessen derselben unter Druck. Zusatz zur Anmeldung C. 9584. Sch. 18185 vom 9. 1. 02. Kl. 31c.

Haber & Savelsberg, Ramsbeck, Verfahren zum Polen von Blei, Kupfer und anderen Metallen mittels Wasserdampfes. H. 25430 vom 16. 2. 01. Kl. 40a.

Knudsen, Sulitjelma, Verfahren zur Verarbeitung roher sulfidischer Erze in ununterbrochenem Betriebe. K. 21000 vom 19. 3. 01. Kl. 40a.

The Pittsburgh Reduktion Company, Pittsburgh, Verfahren zur Reinigung von Aluminium auf elektrolytischem Wege. P. 12495 vom 23. 4. 01. Kl. 40a.

Chassereau & Murlon, Paris, Aluminiumlegierung mit überwiegendem Gehalte an Aluminium. C. 10160 vom 16. 9. 01. Kl. 40b.

Société anon. „Trust chimique", Lyon, Verfahren zum Löslichmachen von Stärke mittels Persulfats. S. 15040 vom 23. 5. 01. Kl. 89k.

Am 10. April 1902:

Frank, Charlottenburg, Verfahren zur Gewinnung von Ammoniak aus Cyanamidsalzen. F. 13542 vom 24. 11. 00. Kl. 12k.

Weise, Wiesbaden, Verfahren zum Auflösen aufgeglühten Chromoxydes in Säuren zu den entsprechenden Chromoxydsalzen. W. 17805 vom 15. 6. 01. Kl. 12m.

Akt.-Ges. Hasper Eisen- und Stahlwerk, Haspe, Verfahren zur Herstellung press- und schneidbaren Eisens in der Birne. H. 26913 vom 28. 10. 01 Kl. 18b.

Davis, Washington, Verfahren zum Kohlen der Oberfläche von Eisen- und Stahlgegenständen mit Hilfe des elektrischen Stromes. D. 12001 vom 11. 11. 01. Kl. 18c.

May, Halle, Galvanisches Element nach Art des Meidinger Elementes. M. 20312 vom 14. 9. 01. Kl. 21b.

Kuhnt, Berlin, Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung abhebbarer Schichten. K. 20575 vom 29. 12. 00. Kl. 22i.

Kogel, Stuttgart, Verfahren zum dauerhaften Verzinnen von Kupfer- und Messinggegenständen.

Am 14. April 1902:

Felt, Chicago, Verfahren und Apparat zur Gewinnung von Sauerstoff und Stickstoff aus atmosphärischer Luft mittels Alkalimanganat. F. 11241 vom 10. 10. 98. Kl. 12i.

Röder, Wien, und Grünwald, Oberlaa, Verfahren zur Herstellung von Cyanalkalien. R. 15306 vom 23. 3. 01. Kl. 12k.

Henneberg & Pape, Hamburg, Verfahren zur elektrolytischen Fällung und Amalgamation von Metallen. H. 26176 vom 18. 6. 01. Kl. 40a.

Am 17. April 1902:

Forester, Swansea, Verfahren zur Gewinnung von nicht hygroskopischem Kochsalz in reinem, körnigem Zustande. F. 15090 vom 28. 5. 01. Kl. 12l.

Engels, Essen, Herstellung von Muffeln u. s. w. aus Siliciumcarbid für die Zinkdestillation. E. 7531 vom 26. 3. 01. Kl. 40a.

Am 21. April 1902:

Klein, Desloge, Vorrichtung zum Sortieren von Erzen. K. 20833 vom 16. 2. 01. Kl. 1a.

The Blast Furnace Power Syndicate Limited, London, Apparat zum Kühlen und Reinigen von Hochofengasen. B. 29967 vom 3. 9. 01. Kl. 12e.

Aschheim, Berlin, Herstellung von Stahlplatten, insbesondere Panzerplatten mit verschieden harten Schichten. A. 7807 vom 29. 12. 00. Kl. 31c.

Rübel, Berlin, Verfahren zum Giessen von Phosphor-Aluminiumlegierungen. R. 16013 vom 16. 8. 01. Kl. 31c.

C. und F. Gelstharpe, Manchester, Verfahren zur elektrolytischen Wiedergewinnung von Zinn aus Weissblechabfällen und dergl. G. 15318 vom 5. 2. 01. Kl. 40a.

Am 24. April 1902:

Bauer, Stuttgart, Verfahren zur Darstellung von Natriumsuperoxydhydrat. B. 29859 vom 25. 4. 01. Kl. 12i.

Mehner, Berlin, Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Cyaniden der Alkali- und Erdalkalimetalle aus Alkali, bezw. Erdalkali, Kohle und Stickstoff im elektrischen Schachtofen. R. 13256 vom 23. 6. 99. Kl. 12k.

The Ampere electro-chemical Company, Jersey City, Verfahren zur Darstellung von Kampfer. A. 7392 vom 12. 9. 00. Kl. 12o.

Göttig, Berlin, Verfahren zur Vergoldung von Metallen mittels selbstthätiger Reduktion. G. 16383 vom 20. 12. 01. Kl. 48b.

Am 28. April 1902:

Dreher, Freiburg, Verfahren zur Herstellung von Lösungen der Titansäure in Milchsäure, bezw. Verbindungen der Titansäure mit Milchsäure. D. 12167 vom 16. 10. 01. Kl. 12v.

Meurer, Köln, Verfahren zur Herstellung von Metallsulfaten aus Metallsulfiden. Zusatz zu Pat. 120822. M. 20811 vom 24. 12. 01. Kl. 40a.

Cowper-Coles & Co., Lim., London, Verfahren zum Verzinken metallischer Gegenstände. S. 15274 vom 31. 7. 01. Kl. 48b.

Am 1. Mai 1902:

Langhans, Berlin, Verfahren zur Herstellung von Glühkörpern mit Metallskelett. L. 15752 vom 17. 7. 01. Kl. 4f.

Riasse & Sengeisen, Paris, Verfahren zur Herstellung von Sammlerplatten. R. 13794 vom 13. 12. 99. Kl. 31c.

Böhringer, Freudenstadt, Verfahren zur Kühlung der aus Chamotte und dergl. bestehenden hohlen Scheidewände oder Brücken in Glaswannenöfen mittels fein zerteilten Wassers. B. 29895 vom 22. 8. 01. Kl. 32a.

Am 5. Mai 1902:

Caspar, Ründeroth, und Oertel, München, Manganarmer, gegebenenfalls auch Nickel enthaltender Chrom-Siliciumstahl. Zusatz zu Patent Nr. 127226. C. 10327 vom 22. 11. 01. Kl. 18b.

Szanka und Ganz & Co., Budapest, Verfahren zur Herstellung von elektrischen Widerstandskörpern aus Kohlenstoff und einer keramischen Grundmasse mit aufgebrannten, metallischen Kontakten. S. 14888 vom 23. 4. 01. Kl. 21c.

Elektrometallurgie, G. m. b. H., Berlin. Verfahren zur Herstellung elektrolytischer Bäder. Zusatz zu Patent Nr. 104111. H. 23706 vom 9. 3. 00. Kl. 48a.

Stockmeyer, Frankfurt a. M., Maschine zur Herstellung von Akkumulatorenplatten. St. 7041 vom 21. 6. 01. Kl. 49i.

Am 9. Mai 1902:

Klingebeil, Dölitz, und Bulbeck, Rixdorf, Verfahren zur Herstellung von zur Bereitung von Lösungen dienenden Substanzträgern. K. 21811 vom 24. 8. 01. Kl. 12c.

Hooward, Brookline, Verfahren zur Darstellung reiner Kohlensäure neben Natriumsulfit aus Natriumkarbonat. Zusatz zur Anmeldung H. 24207. H. 25282 vom 12. 10. 00. Kl. 12i.

Hartmann, Mülheim, Verfahren, das spezifische Gewicht von Bleiweiss, bezw. seiner Komponenten zu erhöhen. H. 24763 vom 20. 10. 00. Kl. 22f.

Derselbe, Verfahren, das spezifische Gewicht von Russ zu erhöhen. H. 26230 vom 20. 10. 00. Kl. 22f.

Mennicke, Kempen, Verfahren zur Verarbeitung von metallisches Kupfer enthaltenden Rückständen und Abfällen aller Art. M. 20351 vom 23. 9. 01. Kl. 40a.

Societa di Monteponi, Turin, Verfahren zum Aufschliessen von gemischten Sulfiderzen. S. 15236 vom 17. 6. 01. Kl. 40a.

Acker Process Patent Company, Niagara Falls, Verfahren und Vorrichtung zur elektrolytischen Herstellung von Metall-Legierungen aus einem Schwermetall und einem Alkali-, bezw. Erdalkalimetall. Zusatz zu Patent Nr. 110548 A. 5700 vom 28. 3. 98. Kl. 40b.

Am 12. Mai 1902:

Farbwerke, vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst, Verfahren zur Reaktivierung von Platinkontakt im Schwefelsäureanhydrid-Kontaktprozess. F. 15904 vom 6. 2. 02. Kl. 12i.

Meyer, Hannover-Hainholz, Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Flusssäure. M. 20577 vom 8. 11. 00. Kl. 12i.

Hall, Niagara Falls, Verfahren zur Herstellung reiner Thonerde aus Bauxit. H. 24468 vom 14. 8. 00. Kl. 12m.

Watzel und Frankenschwert, Nürnberg, Verfahren zum Ueberziehen von Metallen mit anderen Metallen durch Aufschmelzen; Zusatz zu Patent Nr. 129212. W. 18729 vom 7. 2. 02. Kl. 48b.

Am 15. Mai 1902:

Société anon. des Combustibles Intensifs, Brüssel, Verfahren zur Herstellung von druckfestem Schmelzkoks. S. 13037 vom 6. 11. 99. Kl. 10a.

Kohlrepp, Berlin, und Wohl, Charlottenburg, Verfahren zur Gewinnung der basischen, stickstoffhaltigen Bestandteile aus feuchten Gasgemischen. K. 21528 2. 5. 01. Kl. 12k.

Hahn, Charlottenburg, Verfahren zur Herstellung erhabener Goldverzierungen. H. 26932 vom 2. 11. 01. Kl. 15k.

Monell, Pittsburg, Verfahren zur Herstellung von Martinstahl. M. 18149 vom 8. 5. 00. Kl. 18b.

Keyzer, Amsterdam, Bogenlampe mit Carbidelektroden. H. 26622 vom 7. 9. 01. Kl. 21f.

Féry, Paris, Thermoelektrisches Pyrometer. F. 15134 vom 12. 6. 01. Kl. 42i.

Am 20. Mai 1902:

Schmitz, Berlin, Verfahren zum Konzentrieren und gleichzeitigen Zerlegen von Lösungen in ihre Bestandteile. Sch. 17633 vom 10. 8. 01. Kl. 12d.

Mujert, Berlin, Verfahren zur Darstellung von Thionylchlorid. M. 20752 vom 17. 12. 01. Kl. 12i.

Rickmann, Kalk bei Köln, Verfahren zur Herstellung antimonsaurer Alkalien. R. 15755 vom 13. 8. 01. Kl. 12i.

Gilmour, Glasgow, Vorrichtung zur Elektrolyse von Alkalisalzlösungen mittels Quecksilberkathode. G. 15951 vom 5. 8. 01. Kl. 12l.

Oswald, Koblenz, Boden für metallurgische Oefen. C. 3710 vom 8. 8. 01. Kl. 18b.

Thomson, Glasgow, Verfahren zur gleichzeitigen Erzeugung von Heizgas und Ammoniak. T. 7030 vom 7. 7. 00. Kl. 26a.

Garrison, Belle-Vernon, Vorrichtung zum Ausschöpfen flüssiger Glasmasse. G. 15824 vom 24. 6. 01. Kl. 32a.

Pohlé & Croasdale, Röstverfahren zur Abscheidung von Metallen aus Erzen in Form flüchtiger Haloïde oder Oxyhaloïde. P. 12126 vom 22. 12. 00. Kl. 40a.

Am 22. Mai 1902:

Buderus, Hirzenhain, Verfahren zum Mischen von Hochofeneisen erster Schmelzung mit im Kupol-Ofen niedergeschmolzenem Eisen in einem beheizbaren Mischer, und Vergiessen der Mischung. B. 27061 vom 29. 5. 00. Kl. 31c.

Wagner & Lorenz, Wien, Verfahren zur Entfernung des Metallbelages und des Schutzanstriches von Spiegeln innerhalb von einer Zeichnung entsprechenden Umrissen. W. 17138 vom 14. 1. 01. Kl. 32b.

Am 26. Mai 1902:

Hewitt, New York, Verfahren zur Herstellung elektrischer Lampen mit eingeschmolzenem Dampf oder gasförmigem, leuchtendem Leiter. H. 17239 vom 25. 6. 00. Kl. 21f.

Am 29. Mai 1902:

Langbein & Co., Leipzig-Sellershausen, Verfahren zur Herstellung von Metallüberzügen durch Kontakt. L. 16210 vom 17. 12. 01. Kl. 48a.

Dubuque Enameling Comp., Dubuque, Verfahren zum Emaillieren von Gefässen, welche aus mehreren aneinander zu fügenden Stücken bestehen. D. 12016 vom 18. 11. 01. Kl. 48c.

Am 2. Juni 1902:

Deutsche Continental-Gasgesellschaft, Dessau, Verfahren zur Gewinnung von Berlinerblau aus dem nach dem Verfahren der Patentschrift 112459 erhaltenen Cyanschlamm. D. 11537 vom 11. 5. 01. Kl. 22f.

Hinschley, London, Verfahren zur Herstellung von Farben durch Rösten von Eisensalzen. H. 25570 vom 7. 3. 01. Kl. 22f.

Wickel, Neugruna, Verfahren zur Herstellung von Metallpapier, das gegen Luft, Wasser und Fett undurchlässig ist. W. 17832 vom 22. 6. 01. Kl. 22g.

Clancy & Marsland, Verfahren zur Abkürzung der Röstzeit für sulfidische Mischerze durch Zusatz von Bleisulfat. C. 9680 vom 28. 2. 01. Kl. 40a.

Siemens & Halske, A.-G., Berlin, Verfahren zur Darstellung von Elementen der Ytteritgruppe. Zusatz zur Anmeldung R. 14521. R. 15167 vom 16. 2. 01. Kl. 40a.

Patenterteilungen.

Erteilt am 17. März 1902:

Payne, New York, Elektromagnetischer Erzscheider. Nr. 130684 vom 9. 1. 00. Kl. 1b.

Chemische Fabrik Opladen, vorm. Gebr. Flick, Opladen, Verfahren beim Bleichen von tierischen Webfasern durch Wasserstoffsuperoxyd und Bläuungsmittel. Nr. 130559 vom 2. 4. 01. Kl. 8i.

Limb, Lyon, Verfahren zur Reduktion der als „Psilomelane“ bekannten Baryummanganite zwecks Erzeugung von Baryumcarbid und metallischem Mangan. Nr. 130664 vom 24. 10. 00. Kl. 12i.

Szamek, Budapest, Verfahren zum Veraschen von organische Substanzen und anorganische Salze enthaltenden flüssigen Abfallstoffen. Nr. 130665 vom 22. 5. 01. Kl. 12l.

Pruszkowski, Schodnica, Verfahren zur Herstellung von leicht schweissbarem und härtbarem Kobaltstahl. Nr. 130686 vom 30. 7. 01. Kl. 18b.

Saniter, Smith & Betford und The South Durham Steel und Iron Co. Limited, Stockton-on-Tees, Stahlschmelzofen. Nr. 130687 und 130688 vom 20. 1. 01 und 18. 5. 01. Kl. 18b.

Compagnie des Forges de Chatillon, Commentry, und Neuves-Maisons, Paris, Nickelstahl zur Herstellung einseitig cementierter Panzerplatten, welche nur einer einmaligen Härtung unterworfen zu werden brauchen. Nr. 130604 vom 12. 7. 01. Kl. 18c.

Peskatore, Manchester, Vorrichtung zum Einstreichen der wirksamen Masse in Sammlerelektroden. Nr. 130522 vom 3. 4. 01. Kl. 21b.

The Bastian Meter Company Limited, Kentish, Elektrolytischer Elektrizitätsmesser. Nr. 130646 vom 12. 9. 01. Kl. 21e.

Voelker, London, Verfahren zur Herstellung von Carbidfäden aus Kohlefäden, die mit Metallsalzen getränkt sind. Nr. 130709 vom 18. 7. 00. Kl. 21f.

Derselbe, Vorrichtung zur Umwandlung mit Metallsalzen getränkter Kohlefäden in Carbidfäden. Nr. 130710 vom 18. 7. 00. Kl. 21f.

Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin, Elektrolyt für Flüssigkeitskondensatoren mit Aluminiumelektroden. Nr. 130725 vom 17. 5. 00. Kl. 21g.

Société Schneider & Co., Le Creusot, Elektrischer Ofen, bei welchem das in einem ringförmigen Tiegel befindliche Schmelzgut von dasselbe durchfliessenden Induktionsströmen erhitzt wird. Nr. 130599 vom 10. 4. 01. Kl. 21h.

Elektrometallurgie, G. m. b. H., Berlin, Verfahren zur Herstellung von Metallüberzügen durch Kontakt. Nr. 130605 vom 25. 4. 01. Kl. 48a.

Ludwig, Waldhaus Dusemond bei Mülheim, Behälter zur Aufnahme und zum Erhitzen hochgespannter Gase. Nr. 130560 vom 1. 2. 00. Kl. 12f.

PATENTAUSZÜGE.

Auszüge aus den in dieser Zeitschrift noch nicht besprochenen englischen Patentschriften, welche im Jahre 1901 im Druck erschienen sind.

Tangye, Verfahren und Apparat zum oxydierenden Rösten von Schwefelerzen und zur Darstellung von Schwefeldioxyd. Nr. 817 von 1900. Das zerkleinerte Erz wird in einem rotierenden Cylinder einem Strom hoch erhitzter Luft nach dem Gegenstromprinzip entgegengeführt.

Baker, Verfahren zur Gewinnung von die Härte und Zähigkeit des Stahles erhöhenden Zusätzen. Nr. 1810 von 1900. Siehe die Beschreibung des D. R.-P. Nr. 126942, diese Zeitschrift **8**, 350.

Holland & Laurie, Diaphragmen für elektrolytische Zwecke. Nr. 5016 von 1900. Dünne Lagen von Cement und Asbesttuch oder dergl. in Cementrahmen.

Hargreaves, Darstellung von Eisenoxyden und Metallchloriden. Nr. 5016 von 1900. Abfall-Eisenchlorürlösungen werden mit Kalk u. s. w. gefällt, und Luft in einem mit doppeltem Siebboden versehenen Bottich durch den Schlamm geblasen. Nach dem Abfiltrieren von der Chlorcalciumlösung wird das Eisenoxyd durch Erhitzen gedunkelt.

Kellner, Gewinnung von Zink aus zinkpyritischen Abbränden. Nr. 7028 von 1900. Es wird mit wässriger schwefliger Säure extrahiert, die Zinkbisulfitlösung durch Einblasen von Luft oxydiert, mit Natrium- oder Calciumchlorid gemischt und die entstandene Chlorzinklösung elektrolysiert. Die Bisulfitlösung kann eventuell vor der Oxydation durch Kochen in Monosulfitlösung verwandelt, und die gewonnene SO_2 zu neuen Extraktionen verwandt werden. Das nach der Umsetzung mit Kochsalz dem entstandenen Natriumsulfat etwa anhaftende Zinknatriumsulfat kann durch Soda entzinkt werden.

Bergsoe, Weissblechentzinnung. Nr. 7026 von 1900. Vergl. diese Zeitschrift **8**, 37.

Benedicks, Elektrischer Ofen. Nr. 18921 von 1900. Der Ofenraum, in welchem Metalle oder Mineralien geschmolzen werden sollen, ist von einem Eisencylinder umgeben, welcher von Wechselstrom umflossen und durch Hysteresiswirkung zum Glühen gebracht wird.

Lake (Globe electr. Comp.). Akkumulator. Nr. 484 von 1901. Siehe Zeitschrift für Akkumulatoren und Elementenkunde 1901, S. 127.

Simon, Verfahren zur Behandlung von Kupfererzen. Nr. 17189 von 1900. Blei-, silber- und antimonhaltige Kupfererze werden mit Schwefelnatrium erhitzt. Das thioantimonsaure Natrium wird ausgelaugt und die Lauge elektrolysiert, wobei einerseits metallisches Antimon, anderseits eine Lösung von Natriumbisulfid, -sulfhydrat und -hyposulfit gebildet wird. Durch letztere Lösung wird schweflige Säure geleitet, wobei das Bisulfid und Sulfhydrat in Thiosulfat übergeht. Die aus der Darstellung des Natriumsulfides (Natriumsulfat aus Kochsalz und Schwefelsäure; das Sulfat wird mit Kohle geglüht) stammende Salzsäure wird, wie weiter unten beschrieben, zur Extraktion des Kupfers verwandt. Nach der Entfernung des Antimons wird das Erz geröstet und die SO_2-haltigen Röstgase, wie oben beschrieben, verwandt. Der Rückstand, ein Gemisch der Metalloxyde und Sulfate mit Schwefeleisen und Schwefelkupfer kann chloriert und ausgelaugt, oder, bei Gegenwart von viel Blei, auf Kupferstein und silberhaltiges Rohblei verschmolzen werden. Ersterer wird chlorierend geröstet und mit Wasser und Salzsäure gewaschen. Die resultierende, silberhaltige Kupferlösung wird durch Eintragen von Kupfer entsilbert und das Kupfer durch Eisen niedergeschlagen. Die mit Salzsäure angesäuerte Eisenchlorürlösung wird zur Extraktion des als Subsulfid im Kupferstein enthaltenen Kupfers verwandt; das Subsulfid geht beim Durchblasen von Luft als Kupferchlorid und -sulfat in Lösung. Etwa nicht gelöstes Silber wird mit Kochsalzlösung aufgenommen.

Potut, Apparat zur Darstellung von Schwefelsäure. Nr. 4272 von 1900. Zerstäuber für die Salpetersäure, welcher zwischen dem Glover und den Bleikammern eingefügt wird.

Preto, Weissblechentzinnung. Nr. 17594 von 1900. Siehe diese Zeitschrift **8**, 34.

Myers, Akkumulator. Nr. 19099 von 1900. Siehe Centralblatt f. Akkumulatoren- und Elementenkunde 1901, 126.

Allison (Waterbury Battery Co.), Galvanische Batterie. Nr. 23106 und Nr. 23107 von 1900. Siehe ebenda 131.

Tiquet, Gefäss für galvanische Batterieen. Nr. 23743 von 1900. Siehe ebenda 166.

Jasset & Cinqualbre, Galvanisches Verfahren für Nickel und andere Metalle. Nr. 23803 von 1900. Siehe diese Zeitschrift **8**, 105.

Armstrong, Verfahren und Apparat zur Verarbeitung von Zinkerzen. Nr. 3462 von 1900. Zinkerze werden, mit Koke gemischt, in einem vertikalen, oben geschlossenen, unten offenen, von glühendem Koke umgebenem Chamotterohr erhitzt. Die nach unten strömenden Zinkdämpfe durchstreichen eine Lage glühenden Kokes, mit welchem die trichterförmige Herdsohle angefüllt ist, und werden beim Austritt aus dem Ofen in einer siphonartigen Vorrichtung kondensiert, welche mit nur wenig über den Schmelzpunkt erhitztem Zink angefüllt ist. Die nicht flüchtigen Metalle aus den Zinkerzen, z. B. Blei, fliessen aus dem erstgenannten Rohr über die Kokefüllung der Herdsohle nach unten ab.

Wiszniewska und Strzelecki, Schweissen von Aluminium und seinen Legierungen. Nr. 3462

von 1900. Die auf 600° C. erhitzten Metallflächen werden mit Aluminiumfluorid oder anderen flüchtigen Aluminiumverbindungen bestreut und aufeinander gepresst.

Thompson (Gebrüder Flick), Darstellung von Nitriten. Nr. 23678 von 1900. Eine Mischung von Kalk und Natronsalpeter wird in Retorten bis zum Sintern erhitzt und luftfreie SO_2 hinübergeleitet. Das entstandene Nitrit wird mit Wasser extrahiert.

Worsey und Lancashire, Behandlung blei-, zink, schwefel- u. s. w. haltiger Erze. Nr. 3668 von 1900. Das Erz wird geröstet, bis der Schwefelgehalt auf etwa 12% gesunken ist, mit 2% Natronsalpeter und einer zur Lösung des Zinkes genügenden Menge Schwefelsäure gemischt, eventuell unter Zugabe von noch mehr Salpeter erhitzt, und der Rückstand geröstet. Die löslichen Sulfate werden mit einer Glaubersalzlösung ausgelaugt, die Metalle mit Kalk gefällt und aus dem Niederschlag das Zink durch Erhitzen als Zinkoxyd verflüchtigt.

Baker, Kohle-Elektroden. Nr. 7272 von 1900. Konstruktive Neuerung zur Herstellung eines guten Kontaktes zwischen stabförmigen Kohle-Elektroden und der Stromzuführung.

Thompson (Böse), Akkumulator. Nr. 17757 von 1900. Siehe Centralblatt für Akkumulatoren- und Elementenkunde 1901, 142.

Frasch, Elektrolytische Metallextraktion. Nr. 22698 von 1900. Vergl. diese Zeitschrift **7**, 1022.

Soc. intern. des Usines et Fonderies d'Aluminium, Vereinigung von Aluminium mit Stahl oder Eisen (Nr. 23046 von 1900) durch Aufgiessen von Aluminium auf galvanisch verkupfertes Eisen.

Spence, Darstellung von Natriumalaun. Nr. 5644 von 1900. Eine Lösung von Natriumsulfat mit überschüssigen Krystallen des Dekahydrates wird mit einer Lösung von Aluminiumsulfat, welche ebenfalls überschüssiges Salz in Suspension enthält, gemischt.

Vis, Vakuum-Verdampfapparat für Salzsole. Nr. 9343 von 1900. Verbesserungen an dem im englischen Patent Nr. 16738 von 1899 beschriebenen Apparate.

Engels, Darstellung von Kohlenoxyd. Nr. 23781 von 1900. Kohlensäure wird über, in einem Eisenrohre befindliche, elektrisch erhitzte Kohle geleitet.

Johnson, Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäure. Nr. 17928 von 1900. In den Bleikammern soll der Prozess der Schwefelsäurebildung und -kondensation durch eine Anzahl von Funkenstrecken unterstützt werden. Die Kondensation soll ferner durch die Explosion von Knallgas unterstützt werden, welches den Funkenstrecken durch besondere Vorrichtungen zugeführt wird.

Weidner, Legierung. Nr. 4961 von 1900. Eine Legierung aus 0,5 bis 2% *Ni*, 40 bis 65% *Al*, 3 bis 10% *Cu*, 5 bis 20% *Sn* und 0,25 bis 1% *Fe*, der Rest Zink.

Westmann, Behandlung von Arsen, Eisen u. s. w. enthaltenden Erzen. Nr. 17027 von 1900. Siehe diese Zeitschrift **7**, 776.

Boult (Pohlé und Croasdale), Verarbeitung von Blei, Kupfer, Silber u. s. w. enthaltenden Erzen. Nr. 23477 von 1900. Sie werden mit einem Alkali- oder Erdalkalimetallchloride gemischt und bei etwa 900° C. oxydirend geröstet, wobei sich die Metalle als Chloride und Oxychloride verflüchtigen, während Natrium- oder Calciumsulfat zurückbleibt.

Davis, Entzinnung. Nr. 952 von 1901. Die zinnhaltigen Abfälle werden mit heisser Salzsäure, und die entstandene Lösung mit Zink oder verzinkten Eisenblechabfällen behandelt, wobei das Zinn niedergeschlagen wird. Die entstandene Chlorzinklösung lässt sich mit Vorteil veräussern.

GESCHÄFTLICHE MITTEILUNGEN.

Die Allgemeine Elektricitäts-Gesellschaft Berlin sandte uns ein Verzeichnis ihrer selbstthätigen Schalt- und Anlass-Vorrichtungen für elektrisch betriebene Pumpanlagen, sowie über Wasserstands-Fernmelder; ferner einen Prospekt über elektrische Anlagen in Webereien.

H. Köttgen & Co. in Berg.-Gladbach sandte uns einen Prospekt über Transportgeräte.

Der Generalsekretär des IX. Internationalen Schiffahrt-Kongresses in Düsseldorf, Baurat Sympher-Berlin, teilt uns mit, dass für die Mitglieder des Kongresses eine Sammlung von 100 Abhandlungen hergestellt wird. Da der Wert derselben den Mitgliedsbeitrag (20 Mk.) um das Mehrfache übersteige, so sei die Mitgliedschaft für solche, die die Reise nach Düsseldorf nicht unternehmen wollen, für Bibliotheken, Körperschaften u. s. w. lohnend.

Einen interessanten Katalog über elektrische Messinstrumente sandten uns Gans & Goldschmidt, Berlin N. 24. Die Schalttafel-Instrumente sind nach dem modifizierten Hummelschen System gebaut. Aperiodische Volt- und Ampèremeter, sowie Milli-Ampèremeter in zehn Typen. Sämtliche Instrumente sind so einheitlich gebaut, dass zu allen die gleichen Vorschalt- und Nebenschluss-Widerstände verwendet werden können: die Präzisions-Voltmeter sind mit einem Stromverbrauch auf 0,01 Amp., die Ampèremeter mit einem Spannungsabfall von 0,1 Volt für den ganzen Skalenausschlag justiert. Hitzdraht-Galvanometer in vier Typen. Taschenvoltmeter in drei Typen. Wir haben aus dem reichhaltigen Preisverzeichnis das für den Elektrochemiker Wichtigste herausgesucht, können aber noch hinzufügen, dass die Preise niedrig zu sein scheinen, wenigstens waren die Typen, die Ref. selbst in Händen gehabt hat, preiswert.

E. A. Lenz, Berlin N., Hamburger Strasse 2, sandte uns zwei Kataloge. Der eine enthält Hilfsapparate und kleinere Maschinen, wie Centrifugen, Schüttelapparate, Rührwerke, Pressen u. s. w., mit und ohne elektrischen Antrieb, und die Motoren dazu; der andere enthält grössere chemische Apparate, wie Autoklaven, Destillierapparate, Eismaschinen, Filtrierapparate, Pressen, Gastrommeln, Heizapparate, Thermostaten, Sterilisatoren, Luftpumpen, Trockenschränke u. s. w.

NEUE BÜCHER.

Chemisch-technische Bibliothek, Bd. 256: **Die Cyankalium-Laugung von Golderzen.** James Parks „Cyanide Process of Gold Extraction", frei bearbeitet, vermehrt und eingeleitet von Ernst Victor, Diplomingenieur. Autorisierte Ausgabe. 207 Seiten mit 14 Tafeln und 15 Abbildungen. A. Hartlebens Verlag, Wien, Pest, Leipzig. Preis 5 Mk. geh., 5,80 Mk. geb.

Wie schon der Titel besagt, ist das vorliegende Werk eine Umarbeitung der englischen Auflage von James Parks „Cyanid Process of Gold Extraction". Der Verfasser hat teilweise gekürzt, teilweise aber auch wichtige Teile beigefügt, so die Einleitung, welche einen Ueberblick über die Gewinnung und Aufbereitung von Golderzen giebt, und ferner ein Kapitel, welches die verschiedenen Laugungsmethoden und Laugereien in verschiedenen Goldländern behandelt. So jung der Cyanidprozess auch ist, hat er doch schon eine enorme Verbreitung in den goldführenden Ländern gefunden, und es ist schon viel von hervorragenden Metallurgen an der Vervollkommnung desselben gearbeitet worden. Es erscheint daher als keine leichte Aufgabe, in einem kleinen Werk von 207 Seiten eine erschöpfende Behandlung dieser so wichtigen Goldgewinnungsmethode zu geben. So hätten wir in dem Kapitel über die anderen Cyankalium-Laugungsmethoden ausser dem Mac Arthur-Forrest- und Siemens & Halske-Prozess eine eingehendere Behandlung der neueren Verfahren und Vorschläge gewünscht. Wertvoll sind indessen die Daten, die im letzten Kapitel über die Anwendung der Cyankaliumlaugung in verschiedenen Ländern gegeben sind. Auch die früheren Kapitel enthalten manchen praktisch wertvollen Wink. Und so wird dieses kleine Buch, das sich die Aufgabe gestellt hatte, Studierenden, Hüttenchemikern und Werkmeistern ein Lehrbuch zu sein, allen denjenigen, die sich mit der praktischen Ausführung des Cyanidprozesses zu befassen haben, manche gute Anleitung und Hilfe bieten, und kann daher nur empfohlen werden. v. K.

Die drahtlose Telegraphie. Nach seinen Vorträgen im Verein für Landeskunde und Naturwissenschaften zu Dessau, sowie im Elektrotechnischen Verein zu Leipzig allgemein verständlich dargestellt von Gustav Partheil, ordentlicher Seminarlehrer in Dessau. Verlag von Gerdes & Hödel, Berlin 1902. 47 Seiten mit 27 Figuren. Preis 1,20 Mk.

Verf. behandelt das Thema in den drei Abteilungen: „Geschichtliche Entwickelung der drahtlosen Telegraphie", „Die drei wichtigsten Systeme der drahtlosen Telegraphie", „Die Uebermittlung von Nachrichten mit Hilfe des Lichtes". Verf. bespricht in anregender und leicht verständlicher Weise die für die Funkentelegraphie bahnbrechenden Arbeiten von Hertz, Marconi, Slaby und Braun. Der Schluss des Vortrages besonders zeugt von grosser Begeisterung des Verf. für das Thema. H. D.

Jahresbericht des Vereins für die bergbaulichen Interessen im Oberbergamtsbezirk **Dortmund** für das Jahr 1901. I. Allgemeiner Teil. Ausgegeben Ende Februar 1902. Druck von Thaden & Schmemann in Essen. 60 Seiten mit mehreren Tafeln.

Der unseren Lesern aus früheren Besprechungen bereits bekannte Jahresbericht enthält: 1. Produktion und Marktlage; 2. Verkehrswesen (Eisenbahnen und Wasserstrassen); 3. Gesetzgebung und Verwaltung; 4. Vereinsangelegenheiten; 5. Anlagen, betr. Lohnstatistik und Eisenbahnstatistik. Wir entnehmen dem ersten Teil folgende Zahlen. In Deutschland wurden produziert in Tonnen:

	Steinkohlen.	Braunkohlen.	Koke	Brikets und Nasspresssteine
1900	109920237	40498019	12952947	?
1901	107825009	44505025	9163473	9251452.

Die Steinkohlen- (und mit ihr die Koke-) Produktion ist also zurückgegangen; die Einfuhr- und Ausfuhrstatistik lautet:

	Ausfuhr in 1000 Tonnen			Einfuhr		
	1901	1900	1899	1901	1900	1899
Steinkohlen	15266	15276	13943	6297	7384	6220
Koke	2097	2229	2138	400	513	463
Braunkohlen	22	53	21	8109	7960	8617.

Recht erhebliche Aenderungen hat die Eisenindustrie aufzuweisen. Im deutschen Zollgebiet wurden produziert:

	Puddel-Roheisen und Spiegeleisen	Bessemer-Roheisen	Thomas-Roheisen	Giesserei-Roheisen	Zusammen
1899	1663571	516950	4424052	1424733	8029305
1900	1612664	495790	4826459	1487929	8422842
1901	1356794	464036	4452950	1512107	7785887.

Leider liegen die Zahlen aus anderen bedeutenden Eisenproduktionsländern noch nicht vor. Dass der Rückgang der Eisenindustrie nicht bloss Deutschland getroffen hat, ist bekannt. Einen Anhalt darüber gewinnt man aus der Einfuhr- und Ausfuhrstatistik.

	Ausfuhr in 1000 Tonnen			Einfuhr		
	1900	1901	Zunahme	1900	1901	Zunahme
Roh- u. Brucheisen	191	304	+113	827	294	−533
Ganz- u. halbfertige Waren	1359	2044	+685	157	107	−50
Summe	1550	2348	+798	984	401	−583.

Die Ausfuhr hat also stark zu-, die Einfuhr abgenommen. H. D.

Monographieen über angewandte Elektrochemie. **I. Die Elektrolyse des Wassers,** ihre Durchführung und Anwendung. Von V. Engelhardt. Verlag von Wilhelm Knapp, Halle 1902. XII und 117 Seiten und 90 Figuren. Preis 5 Mk.

Mit dem vorliegenden Bande beginnt die Reihe der für unsere Leser besonders interessanten Monographieen aus dem Gebiete der praktischen Elektrochemie, und nach dieser Einführung zu schliessen, darf man dem Unternehmen eine ausserordentlich günstige Prognose stellen. Der Verf. hat sowohl seine eigenen reichhaltigen technischen Erfahrungen verwertet, wie auch aus den verschiedensten praktischen Betrieben Auskünfte zusammengetragen, die es ermöglichten,

nicht nur über die wissenschaftliche, sondern, was erheblich schwieriger erreichbar, die technische Seite eines Gegenstandes ein abgerundetes Bild zu schaffen, welches in folgende Kapitel gefasst ist: I. Geschichtliches; II. Konstanten der elektrolytischen Wasserzersetzung; III. Uebersicht der Verfahren, a) zur getrennten Darstellung von Wasserstoff und Sauerstoff, b) zur Knallgaserzeugung, c) zur Darstellung von Sauerstoff allein; IV. Anwendungen; V. Tabellen. Der Inhalt ist gleich gediegen in seinen theoretischen Teilen, wie in der Kritik der verschiedenen technischen Verfahren, über welche man interessante Einzelheiten erfährt, und nicht zuletzt in den wichtigen Fragen statistischer und ökonomischer Art, die eingehend erörtert werden. Einer besonderen Empfehlung bedarf das Buch nach dem Gesagten nicht mehr. R. A.

BERICHTIGUNGEN ZUR ABHANDLUNG MENNICKE.

Die Formeln auf S. 393 sollen lauten:

$$Sn(SO_4)_2 + 2\,Na_2SO_4 + 3\,H_2O = H_2SnO_3 + 4\,NaHSO_4;$$

$$SnSO_4 + 2\,Na_2SO_4 + 3\,H_2O = H_2SnO_3 + 2\,NaHSO_4 + H_2SO_4.$$

Ausserdem ist statt der Temperaturabkürzung Cé. in der ganzen Abhandlung zu lesen: C. (Celsius).

Red.

FRAGEKASTEN.

(Die einlaufenden Fragen werden anonym wiedergegeben. Die Antworten, anonym oder gezeichnet, sollen in der Regel nicht vor dem folgenden Hefte erscheinen, um einer allgemeinen Beteiligung dabei Zeit und Gelegenheit zu geben.)

Antwort 15. Das im D. R.-P. Nr. 58121 von 1900 Castner geschützte Verfahren, Natrium durch Elektrolyse von Aetznatron darzustellen, war auch für die Technik nicht neu. Vergl. z. B. J. Dickson, engl. Patent Nr. 2266 vom 13. 8. 1866: „This I effect by subjecting fused common salt to the action of a current of voltaic electricity .... by means of carbon or other suitable anodes and cathodes .... or I subject to similar treatment caustic or anhydrous soda .... when fused in suitable vessels." Die Zerlegung von Aetznatron durch Davy ist ja allgemein bekannt. — Castner konnte nur die Apparatur geschützt werden.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie

(früher Deutsche Elektrochemische Gesellschaft).

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit, und zwar nach dem Auslande unter Kreuzband, nach dem Inlande ohne solches, wie bei Tageszeitungen. Die Nachlieferung fehlender Nummern ist deshalb im Inlande möglichst bald bei der Bestell-Postanstalt nachzusuchen, ebenso ist diese — wie auch die Geschäftsstelle — von Adressenänderungen zu benachrichtigen. Etwaige weitere Mitteilungen über fehlende Hefte, insbesondere vom Auslande, sind an die Geschäftsstelle zu richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 876. Roos, John, O., per Adresse: Laboratory of Thos. A. Edison, Orange, N. J., U. S. A.

„ 877. Sauer, Dr. Arthur, Zwingenberg (Bergstrasse).

„ 878. Akerberg, Dr. Teodor, chem. Ingenieur, Zürich, elektrochemisches Laboratorium des eidgen. Polytechnikums.

Adressenänderungen.

Nr. 614. Bernfeld, jetzt: Leipzig, Schreberstrasse 14, I.

„ 766. Panchaud de Bottens, jetzt: Broadlands, Palmerston Road, Boves Park, London N.

Ausgetreten.

Nr. 41. Grabau, per 30. 6. 02.

„ 95. Boeddinghaus, per 30. 6. 02.

„ 356. Strasser, per 30. 6. 02.

„ 532. Ottomar Schmidt, per 30. 6. 02.

„ 551. Rathke, per 30. 6. 02.

„ 749. Dittmar, per 30. 6. 02.

Berichtigung zum Mitgliederverzeichnis.

Nr. 774. Maass statt Maas.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

Die Theorie des Bleiakkumulators.

Von

Dr. Friedrich Dolezalek.

Mit 30 Abbildungen. — 1901. — Preis Mk. 6,—.

Inhaltsverzeichnis:

Vorwort. — Chemische Theorie der Stromerzeugung. — Thermodynamische Theorie der Stromerzeugung. — Osmotische Theorie der Stromerzeugung. — Aenderung der elektromotorischen Kraft mit der Säurekonzentration. — Aenderung der Elektrodenpotentiale mit der Säurekonzentration. — Der Temperaturkoëffizient. — Einfluss des äusseren Druckes. — Verhalten bei Ladung und Entladung. — Die Reversibilität. — Vorgänge in der offenen Zelle. — Der innere Widerstand. — Kapazität. — Wirkungsgrad und Nutzeffekt. — Vorgänge in der Zelle während der Formation. — Messungsmethoden. — Tabelle über Dichte und Prozentgehalt von Schwefelsäure-Wasser-Gemischen.

Monographieen über angewandte Elektrochemie. I. Band.

Die Elektrolyse des Wassers,

ihre Durchführung und Anwendung

von

Viktor Engelhardt,
Oberingenieur und Chefchemiker der Siemens & Halske-A.-G., Wien.

Mit 90 Figuren und 15 Tabellen im Text. — Preis 5,— Mk.

Zu beziehen durch alle Buchhandlungen.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Herausgegeben

von der Deutschen Bunsen Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie (früher Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft)

unter Leitung von

Prof. Dr. R. ABEGG-Breslau.

Verlag von WILHELM KNAPP in Halle a. S.

Nr. 26. 26. Juni 1902. VIII. Jahrgang.

Die Zeitschrift für Elektrochemie erscheint wöchentlich einmal an jedem Donnerstag im monatlichen Umfang von etwa 6 Bogen. Das Abonnement kostet vierteljährlich Mk. 4,—. Für Mitglieder der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft kostenfrei. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post (Post-Zeitungs-Katalog Nr. 8485), sowie die Verlagsbuchhandlung von Wilhelm Knapp in Halle a. S., Mühlweg 19, entgegen; Inserate werden für die dreigespaltene Petitzeile mit 30 Pfg. berechnet. Bei Wiederholungen tritt Ermässigung ein.

Die Adresse der Redaktion für Manuskripte u. s. w. ist: Professor Dr. R. Abegg, Breslau, Kaiser Wilhelmstrasse 70. Alle **geschäftlichen Zusendungen** werden an Herrn Privatdozent Dr. H. Danneel, Aachen, Theresienstrasse 19, erbeten. Von Originalarbeiten werden, wenn andere Wünsche **auf den Manuskripten** oder **Korrekturbogen** nicht geäussert werden, den Herren Autoren 25 Sonderabdrücke zugestellt.

Inhalt des sechsundzwanzigsten Heftes.

Namen- und Sach-Register.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 26. 26. Juni 1902. VIII. Jahrgang.

REPERTORIUM.

METALLE.

Darstellung der Metalle der Cergruppe. W. Muthmann, H. Hofer und L. Weiss. Liebigs Annalen **320**, 231—269 (1902). Verff. berichten über durchaus erfolgreiche und sehr beachtenswerte Versuche zur Gewinnung der Metalle der Cergruppe. Bei voller Anerkennung ihrer Verdienste kann ihnen allerdings der Vorwurf nicht erspart bleiben, dass sie den Vorarbeiten auf diesem Gebiete nicht volle Gerechtigkeit haben widerfahren lassen. Sie leiten ihre Abhandlung mit einer Kritik der bisher benutzten Oefen ein, verwerfen Bunsens Apparat und erklären die Borchersschen Apparate für ihre Zwecke für unbrauchbar. Die Ironie des Schicksals aber will es, dass gleich der erste von ihnen konstruierte brauchbare Apparat eine Miniaturausgabe des von Borchers im Jahre 1898 der Elektrochemischen Gesellschaft vorgeführten Versuchsofens für direkte Widerstandserhitzung ist (Zeitschr. f. Elektrochemie 1898, **4**, 523), eines Ofens, welcher im Aachener Elektrometallurgischen Laboratorium für Praktikumsaufgaben vielfach Verwendung findet. Für beide Apparate ist nur eine Beschreibung nötig: Das Schmelzgefäss ist ein oben und unten offener Kupferkasten, doppelwandig zur Cirkulation von Kühlwasser in den Seitenwandungen. Die senkrecht von oben und unten in den Schmelzraum eingeführten Elektroden sind Kohlestäbe. Wenn der Ofen für die Aluminiumgewinnung benutzt wird, hat es sich bei Borchers' Ofen, wie Referent aus eigener Erfahrung bestätigen kann, bewährt, die von unten eingeführte kurze Kohlekathode in einen kühlbaren Halter einzusetzen. Für die Cergewinnung hat Borchers nie eine Kühlung der Kathode empfohlen, wie die Verff. angeben, sondern es betont [1]), dass sich das Cer „bei zu niedriger Temperatur des geschmolzenen Elektrolyten pulverförmig abscheide".

Bei der Beschreibung von Vorversuchen mit Kryolith, durch welche sich Verff. in die schmelzflüssige Elektrolyse einarbeiten wollten, fiel ihnen auf, dass sie zwischen Anode und Schmelze keinen unmittelbaren Kontakt erhalten konnten, und infolgedessen 60 bis 65 Volt gebrauchten. „Diese Erscheinung ist", fügen die Verff. erklärend hinzu, „dem Umstande zuzuschreiben, dass bei der Kryolith-Elektrolyse die Anode von der Schmelze vollkommen unbenetzt bleibt." Diese Erscheinung tritt bei der Elektrolyse im Schmelzfluss, mag die Schmelze heissen, wie sie wolle, sofern sich an der Anode gasförmige Stoffe ausscheiden, stets ein, solange die Stromdichte hier zu gross, oder die Temperatur des Elektrolyten sehr hoch ist. Bei zu hoher Stromdichte wird so viel Gas, und bei zu hoher Temperatur werden selbst geringe Gasmengen so voluminös entwickelt, dass sich die Anode mit einem Gasmantel umgiebt, durch welchen der Strom natürlich nur unter Lichtbogenbildung hindurchtreten kann, wodurch hier Uebergangsspannungen von 40 bis 60 Volt entstehen, zu denen dann noch die zur Elektrolyse erforderliche Spannung hinzutritt.

Die, abgesehen von diesen Ausstellungen, durchaus anzuerkennenden Verdienste der vorliegenden Arbeit bestehen: in der Auffindung eines Verfahrens zur Reinigung der käuflichen Ceritoxyde von Phosphor und anderen Verunreinigungen; in der Konstruktion eines eigenartigen Ofens zur Ausführung der Cerchlorid-Elektrolyse; in der erstmaligen Darstellung des Neodyms durch Elektrolyse.

Verff. beschreiben zunächst einige Apparate, mit denen sie als Vorversuche Aluminium und Chlorblei dargestellt haben, sowie kleinere Mengen der Ceritmetalle. Um von letzteren grössere Mengen zu bekommen (S. 417), haben sie folgenden Ofen benutzt. Fig. 142 u. 143 zeigen den Ofen im Horizontal-, resp. Vertikalschnitt, Fig. 144 in der Ansicht. Fig 145 ist die äussere Ansicht des ganzen Apparates. Das Schmelzgefäss, oval, 7×11 cm weit und 7 cm hoch, ist aus 1 mm starkem Kupferblech gefertigt und hat eine doppelte Wand mit 5 mm Zwischenraum, in welchem Kühlwasser cirkuliert. Das unten zufliessende Wasser wird durch ein dicht unterhalb des oberen Randes liegendes Abflussrohr abgeführt. Das Schmelzgefäss verjüngt sich nach unten zu zu einem Rohrstutzen, der die Kathodenkohle *K* enthält, die gegen den Rohrstutzen mittels Asbestschnur elastisch abgedichtet ist. Von oben taucht die Anodenkohle *A* ein. Zwischen *A* und *K* sitzt beim Beginn des Versuches eine dünne Widerstandskohle *W*, die herausgestossen wird, wenn das zu elektrolysierende Salz geschmolzen ist und die Elektrolyse beginnen soll.

Der Ofen ist durch den Halter *a b* an der Stange *c* befestigt, an welchen auch die Haken *g* und *k* für Kathode und Anode angeschraubt sind. Letztere kann durch Drehen von *u* auf-

1) Elektrometallurgie. 2. Aufl. 1895, S. 155, Zeile 18.

und abbewegt werden. Wesentlich für den Apparat ist eine Vorrichtung, die Schmelze in der Nähe der Kathode auf genügend hoher Temperatur zu erhalten. Dies wird erreicht mit Hilfe zweier Widerstandsstäbchen w_1 und w_2, welchen durch zwei parallel geschaltete Kohlenpaare C und C_1 ein Wechselstrom, bezeichnet durch $\pm$, zugeführt wird. Wechselstromerhitzung wurde gewählt, um eine Elektrolyse an den Enden der Kohlen C und C_1 zu vermeiden. Die Glühstäbe w_1 und w_2 wurden in die Kohlen C und C_1 fest und gut leitend eingekittet; letztere stecken in der eisernen Fassung F, deren Träger

Fig. 142.

Fig. 143.

in dem Rohre G in beliebiger Höhe festgestellt werden können. Die Stromzuleitung erfolgt bei den mit $\pm$ und $\mp$ bezeichneten Klemmen. Die Kathode K, ebenso wie die Wechselstromkohlen C und C_1 sind mit Hilfe von Asbestschnur, resp. Asbestpapier, gegen ihre entsprechenden Hülsen isoliert. H ist ein schweres Eichenbrett, auf dem die Träger G montiert sind. An dem Ofen ist auch eine Abstichvorrichtung angebracht, die aber nicht benutzt wurde. Die übrigen Teile des Apparates lassen sich aus der Fig. 145 ohne weiteres ersehen.

Um diesen Wechselstromofen zu probieren, wurde zuerst eine Aluminiumdarstellung in demselben ausgeführt, die in jeder Beziehung vorzüglich gelang. Das an der Kathode ausgeschiedene Metall wächst in die Schmelze hinein, wodurch leicht Kurzschluss entsteht. Die Ausbeute ist fast quantitativ nach dem **Faradayschen** Gesetz. Bei Anwendung reiner (besonders siliciumfreier) Ausgangsmaterialien erhält man absolut reines Aluminium. Die Angaben der Verff. über die Aluminium-Elektrolyse bieten sonst nichts Neues.

Versuche mit Chlorblei gelangen ebenfalls vorzüglich. Man kann in einer Viertelstunde 25 bis 30 g Blei bekommen, so dass sich der Versuch vorzüglich als Vorlesungsversuch eignet.

Für die Darstellung des Cers in grösseren Mengen musste zunächst billiges, cerhaltiges

Fig. 144.

Material auf Cerchlorid verarbeitet werden. Das Aufschliessen der Rohoxyde, besonders die Gewinnung von wasserfreiem Chlorid daraus ist nicht so ganz einfach. Von Salpetersäure wird Cerdioxyd nicht angegriffen, ebensowenig von Salzsäure (?); kleinere Quantitäten lösen sich in Salzsäure, wenn man Jodkalium zusetzt; dasselbe bewirkt beim Eindampfen glatte Lösung unter Jodabscheidung. Für grössere Versuche ist die Methode zu teuer, und es geht dabei zu viel Alkalichlorid in die Lösung ein. Der einzige Ausweg war das Lösen in konzentrierter Schwefelsäure, Reduktion mit Alkohol, Zersetzen des gewonnenen Cerosulfates durch tagelanges Digerieren mit Sodalösung und Auflösen der aufs sorgfältigste ausgewaschenen Karbonate in Salz-

säure. Die Schwefelsäure muss dabei völlig entfernt sein, da die geringste Menge Sulfat die Elektrolyse aufs empfindlichste stört. Bunsen hat bei seinen Versuchen deshalb die Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt.

Die Verarbeitung der billigen Rohoxyde macht auch insofern besondere Schwierigkeit, weil sie Phosphorsäure enthalten, die unbedingt entfernt werden muss. Verff. benutzten deshalb zur Gewinnung der Chloride den Umweg über das Carbid. Das goldglänzende, von Moissan beschriebene Carbid lässt sich leicht in jedem elektrischen Ofen darstellen. Verff. beschreiben

Fig. 145.

den von ihnen zu dem Zweck benutzten Ofen (Graphittiegel, auf einer Kohlenplatte stehend als eine, Lichtbogenkohle als andere Elektrode und Erzeugung eines Lichtbogens zwischen beiden, in dessen Bereich die Mischung aus Ceroxyd und Kohle gebracht wird), doch ist die Darstellung des goldglänzenden Cercarbides so einfach und mit jeder Ofenkonstruktion, Widerstands- oder Lichtbogenofen, zu erreichen, wie Ref. aus eigener Erfahrung weiss, dass eine eingehende Beschreibung der Carbiddarstellung hier sich erübrigt.

Die Carbidschmelze besteht zum grössten Teile aus einer schweren, prächtig goldglänzenden, krystallisierten Masse, welche leicht verbrennt, beim Anschlagen mit dem Hammer stark funkt und das bereits von Moissan (Compt. rend. **122**, 357) beschriebene und analysierte Cercarbid, CeC_2, darstellt. Sie ist stets von Graphit durchsetzt, welcher bei Behandlung mit Salzsäure zurückbleibt und unter dem Mikroskope sich als auffallend gut krystallisiert erweist; er besteht aus sechsseitigen, meist zu grösseren Aggregaten verwachsenen Blättchen, welche deutlich scharfe Kanten und Spaltrisse zeigen. Beim Behandeln mit Wasser und noch leichter mit Salzsäure wird die Substanz unter Entwicklung von Kohlenwasserstoffen gelöst; es entstehen dabei feste, flüssige und gasförmige Körper. Die letzteren wurden analysiert und ergaben auf 15,92 % Aethylen 84,08 % Acetylen: wie man sieht, ist die Menge des letzteren auffallend gross, denn man sollte nach der Formel:

$$2\,CeC_2 + 6\,HCl = 2\,CeCl_3 + C_2H_2 + C_2H_4$$

gleiche Volumina der beiden Gase erwarten. Die Frage bedarf noch der Aufklärung, ebenso sind die erwähnten flüssigen und festen Kohlenwasserstoffe, die allerdings nur in geringer Menge entstehen, noch näher zu untersuchen. Sie wurden aus der nach Behandeln der Carbidschmelze mit Salzsäure zurückbleibenden Lösung durch Ausschütteln mit Aether isoliert. Die flüssigen Anteile addieren Brom, sind also ungesättigte Körper; auch werden sie nach Aufschütteln in Sodalösung beim Behandeln mit Permanganat oxydiert. Die erhaltenen festen Körper bestanden aus bräunlichgelben, runden Körnchen, von welchen eine zu kleine Quantität vorlag, so dass sie nicht weiter untersucht werden konnten. Ausser dem beschriebenen, goldglänzenden Cercarbid existiert noch ein zweites, kohlenstoffärmeres von brauner Farbe.

Nachdem man das Cercarbid mit möglichst wenig Salzsäure in Lösung gebracht und filtriert hat, muss man zunächst das Eisen entfernen, welches bei der Operation des Schmelzens sich fast immer in geringer Menge der Substanz beimengt. Zu diesem Zwecke wurde mit Ammoniak vorsichtig neutralisiert und dann in die Flüssigkeit, die auf ein Liter ungefähr 120 g Cerchlorür enthielt, mit Hilfe eines Dampfstromes so lange sehr verdünnte, ganz fein zerteilte Ammoniakflüssigkeit eingeblasen, bis eine filtrierte Probe keine Eisenreaktion mehr gab. Vorher ist mit Bromwasser das Eisen in die Ferriform überzuführen; man kann es auf diese Weise mit ganz geringem Verluste an Material völlig entfernen. Die filtrierte, farblose Flüssigkeit wurde mit so viel Salmiak versetzt, als die Menge des angewendeten Carbides betrug, auf dem Gasofen eingedampft und schliesslich unter Umrühren getrocknet. Dann wird das Gemenge in kleinen Portionen von 50 bis 100 g in einer grossen Platinschale ebenfalls wieder unter beständigem Rühren auf dunkle Rotglut erhitzt, wobei der Salmiak entweicht; schliesslich erhält man das

Cerchlorür in Form eines rein weissen, zarten Pulvers, das sich beim Rühren in der Schale fast wie eine Flüssigkeit bewegt und welches man niemals an der Luft darf erkalten lassen, sondern noch heiss in Rundkolben einfüllen muss, in denen es durch mit Phosphorpentoxydröhren versehene Stopfen vor der Einwirkung der Luftfeuchtigkeit geschützt wird.

Das Neodymoxyd braucht nicht im elektrischen Ofen aufgeschlossen zu werden, da es sich in Salzsäure leicht löst. Doch macht die Gewinnung des wasserfreien Chlorides mehr Schwierigkeiten, da es sehr leicht schmelzbar ist und man beim Abtreiben des Salmiaks sehr vorsichtig sein muss. Verff. beschreiben eingehend die Methode, die sie zur Entfernung der anderen Erden angewendet haben. Sie erhielten schliesslich ein Oxyd von rein graublauer Farbe, ohne einen Stich ins Gelbliche, der auf nicht völlige Entfernung der schweren Yttererden und des Praseodyms hinweisen würde.

Darstellung des metallischen Cers. Zunächst wurden Versuche mit einem Ofen angestellt, der der Fig. 144 ähnlich, aber ohne Heizung durch Wechselstromkohlen war. Die Temperatur an der Kathode war dann aber nicht hoch genug, das Cer schied sich schwammig aus, und der Schwamm wuchs durch die Flüssigkeit hindurch der Anode zu. Der Schwamm leitet so gut, dass er erstarrt, so dass während des Versuches die Schmelze von der Anode aus zufriert. Deshalb wurde bei einem weiteren Versuch der Kühlmantel verkürzt, so dass er nur den oberen Teil des Schmelzgefässes umgab. Der Tiegel wurde nun mit 200 g wasserfreiem Cerchlorür und 15 bis 20 g verknistertem Kalium-Natriumchlorid beschickt, und mit 30 bis 40 Amp. bei 12 bis 15 Volt elektrolysiert. Die Ausbeuten waren bei drei Versuchen 23, 23 und 29 g in schönen kompakten Kugeln. Die Analyse ergab grosse Reinheit des Metalles (99,92 % *Ce*). Das spezifische Gewicht ist 6,786. Das Metall lässt sich unter einer Mischung von $NaCl + KCl$ über dem Gebläse im Porzellantiegel zusammenschmelzen. Es ist eisengrau, hat lebhaften Metallglanz und ist etwas härter als Blei. In kaltem Wasser entwickelt es langsam, in heissem schneller Wasserstoff. Verdünnte Säuren lösen es stürmisch (vergl. Borchers Electrometallurgie, S. 154). Konzentrierte Salpetersäure überzieht es mit einer braunen Haut. Auch verdünnte (30 prozentige) Salpetersäure wandelt das Cer zu etwa 10 % in einen braunen Körper um, dessen Analyse auf die Formel H_2CeO_3 hinwies.

Darstellung des Neodyms. Den Verff. standen 160 g ganz reines Neodymoxyd zur Verfügung. Der erste Versuch missglückte. Verff. bekamen nur 3 g Metall, das andere in 1,5 Stunden abgeschiedene Metall war in kleinen Kugeln und als Schwamm in der Schmelze verteilt. Beim Auflösen in Wasser blieben rosenrote Kryställchen zurück, deren Analyse das Oxydchlorid $NdOCl$ ergab. Die Schmelze wurde wieder auf Neodymchlorid verarbeitet. Um den Schmelzpunkt und auch den Widerstand des Chlorides zu erhöhen, wurde bei dem zweiten Versuch Baryumchlorid von Zeit zu Zeit in kleinen Portionen eingetragen.

Zuerst wurden 20 Minuten lang 56 Amp. und 25 Volt, also 1400 Watt, durchgeschickt, was wegen zu heftiger Chlorentwicklung aufgegeben werden musste. Der Schluss der Elektrolyse wurde mit 30 bis 35 Amp. und 25 bis 30 Volt durchgeführt. Die 9 mm dicke Kathode, die zu lebhaftestem Glühen sich erhitzte, war durch Asbestpackung sorgfältig geschützt worden. Beim Zerschlagen der Schmelze fanden sich sieben Metallkugeln im Gesamtgewicht von 14,5 g. Ausserdem befand sich in der Schmelze eine grössere Zahl kleinerer Kügelchen und viel zerstäubtes Metall.

Das Neodym ähnelt dem Cer in vieler Beziehung, unterscheidet sich von demselben jedoch schon äusserlich durch seine Farbe; es ist rein silberweiss, besitzt lebhaften Metallglanz, während das Cer eisengrau ist. Die Härte ist grösser als beim Cer, auch liegt der Schmelzpunkt bedeutend höher. Es ist ductil und lässt sich zu Blech aushämmern. An der Luft hält es sich weniger gut als Cer, es bedeckt sich schon nach kürzester Zeit mit einer Oxydschicht, welche das Metall vor weiterer Einwirkung schützt, wenn jede Spur von Chlorneodym entfernt worden war. Unter Kalium-Natriumchlorid im Porzellantiegel lässt sich das Neodym nicht zusammenschmelzen, da es bei seinem Schmelzpunkte, der mit Hilfe des gewöhnlichen Gebläses kaum erreicht wird, mit dem Porzellan unter Bildung von schwarzem Silicid heftig reagiert. Von kaltem Wasser wird es sehr langsam, von heissem schneller angegriffen; fast alle Säuren, auch konzentrierte Salpetersäure, lösen es unter lebhafter Gasentwicklung auf. Kalilauge greift es selbst in der Wärme nicht an.

Darstellung von Cerlegierungen. Cerdioxyd löst sich leicht in geschmolzenem Kryolith. Es resultierte bei der Elektrolyse ein Metallkorn, eisengrau, enthaltend

Si 9,44 %, *Fe* 15,43 %, *Ce* 41,81 %, *Al* 32,94 %.

Das Eisen entstammt der bei diesem Versuch benutzten Eisenkathode, das Silicium dem unreinen Handelskryolith. Bei der Auflösung in Salzsäure entwickelte sich lebhaft selbstentzündlicher Siliciumwasserstoff. Man kann den Kryolith von Silicium befreien, indem man erst eine Zeit lang elektrolysiert, das Produkt verwirft und die nun siliciumfreie Kryolithschmelze zu den weiteren Versuchen nimmt. Die Darstellung siliciumfreier Legierungen wird fortgesetzt. Bleicerlegierung erhält man leicht, wenn man die

Mischchloride der Cererden mit einer Kathode aus geschmolzenem Blei elektrolysiert. Es resultieren harte, sehr spröde, schön glänzende Legierungen, die wenig Blei enthalten.

Nun gingen Verff. an die Darstellung von Cer in grösseren Mengen. Dazu wurde mit dem oben (S. 413) beschriebenen Ofen gearbeitet. Das Chlorid wurde mit Hilfe des Widerstandes W zusammengeschmolzen, derselbe ausgestossen und mit 42 Volt und 85 Amp. elektrolysiert. Die hohe Spannung ist bei normalem Verlauf des Versuches nicht nötig. Wegen der Maschine waren Verff. aber gezwungen, die hohe Spannung einzuhalten, was sie durch Zusatz von Chlorbaryum erreichten. Die Wechselstromstäbchen wurden während der 6,25 stündigen Dauer nicht angegriffen, der Wechselstrom blieb konstant auf 98 Amp. und 8 Volt. Trotz des $BaCl_2$-Zusatzes ergab sich kein Ba in dem erhaltenen Regulus.

Nach $6^1/_4$ Stunden war das metallisch leitende Produkt der Elektrolyse so weit im Tiegel emporgewachsen, dass dicht unter der Oberfläche Kurzschluss eintrat. Es wurde nun der Strom unterbrochen, abgekühlt und der Apparat auseinandergenommen. Verff. fanden einen einzigen, schönen Regulus von 170 g Gewicht vor. Die Stromausbeute war nicht glänzend. Von 280 aufgewendeten Ampèrestunden und 170 g Metall beträgt dieselbe 35,7 %, während Verff. in demselben Apparate beim Aluminium 82,2 % erzielten. Es liegt dies an Konvektionsströmen, die infolge von Verstäubung von Metall in der Schmelze bei den Cermetallen immer eintritt. In dieser Beziehung scheinen die verschiedenen Metalle sich sehr verschiedenartig zu verhalten. Beim Blei tritt die Erscheinung nach den Versuchen von Lorenz und nach den Erfahrungen der Verff. in sehr grossem Maassstabe auf, beim Aluminium fast gar nicht. Die Cermetalle halten zwischen jenen beiden die Mitte. Scheinbar wird ein Metall in der Schmelze um so leichter „verblasen", je weicher es ist. H. D.

Die neuere Entwicklung der Elektrometallurgie des Eisens und Stahls. Von Marcus Ruthenburg (The Electrochem. and Metallurgist 2, 12, 1902).

In dieser interessanten Abhandlung bespricht der Verfasser zunächst die magnetische Aufbereitung von Eisenerzen geringen Gehalts im elektrischen Ofen, und ferner die Prozesse von Conley und Harmet zur Darstellung von Stahl direkt aus den Erzen.

1. Die magnetische Aufbereitung geringhaltiger Erze im elektrischen Ofen. Nach einigen allgemeinen Bemerkungen über die magnetische Scheidung der eisenhaltigen Materialien bespricht der Verfasser die Versuche, welche gemacht worden sind, das magnetisch aufbereitete Material zwecks Weiterverarbeitung im Hochofen zu brikettieren und geht dann über zu einer von ihm ausgeführten Methode der Weiterverarbeitung dieses Produktes, wobei die Brikettierung umgangen wird. Das pulverförmige Material, das so hoch als möglich angereichert ist, gelangt in einen elektrischen Ofen, dessen Schmelzzone ein magnetisches Feld ist. Da das Erz magnetisch ist, so wird es von dem magnetischen Felde gehalten. Die Pole des letzteren fallen mit den Elektroden des Stromkreises zusammen, so dass das im magnetischen Felde gehaltene Erz die beiden Elektroden elektrisch verbindet und den Erhitzungswiderstand bildet. Die Elektroden werden mit Wasser gekühlt und haben nur den Zweck, den Strom zuzuführen. In dem Moment, wo das Erz zusammenschmilzt, verliert es seinen Magnetismus und fällt aus dem magnetischen Felde heraus, während eine neue Menge Erz seine Stelle vertritt. Das Resultat dieser Operation ist ein zusammengebackenes Produkt von Bohnen- bis Walnussgrösse, das fest, hart und dabei porös ist und in seiner Zusammensetzung sich wenig von der des Erzes vor dieser Behandlung unterscheidet, ausser dass Feuchtigkeit und die letzten Spuren von Kupfer entfernt sind. Es eignet sich also vorzüglich für die Verarbeitung im Hochofen.

Wenn pulverförmiges Reduktionsmaterial bei dem soeben geschilderten Prozess zugegeben wird, so erhält man eine zusammengefrittete Masse, bestehend aus Kohlenstaub und Eisenerz, welch letzteres teilweise reduziert ist. Lässt man dieses Produkt nun in eine Grube fallen und dort eine Zeit lang liegen, so wird die Reduktion infolge der im elektrisch erhitzten Material aufgespeicherten Wärme vervollständigt und man erhält ein reduziertes Eisen, welches sich sehr gut im Martinofen verarbeiten lässt. Das schlackebildende Material, welches in geringer Menge beim Eisen bleibt, wirkt zuträglich, indem es das letztere vor Oxydation schützt.

Der Verfasser bespricht ferner das Vorkommen von Eisenerzen, welche für dieses Verfahren sich besonders eignen würden — eisenhaltige Sande.

Dieselben kommen an verschiedenen Orten vor, besonders aber erwähnenswert sind die Sande am St. Lorenz-Strom und an der Pacific-Küste der Vereinigten Staaten, ferner in Westindien und Australien. Sie enthalten meist Titan, welches in Körnern von Ilmenit vorliegt. Wenn letzterer auch magnetisch ist, so lässt er sich doch leicht durch magnetische Aufbereitung von Magnetit trennen, indem durch entsprechende Wahl der Magnete der schwächer magnetische Ilmenit zurückgelassen werden kann. So können diese Sande sehr hoch an magnetischem Eisen angereichert werden.

Der Kraftverbrauch bei der Behandlung einer Tonne Eisenerz nach diesem Verfahren soll nach Erfahrung des Verfassers etwas weniger als 500 Kilowattstunden betragen, einerlei ob Reduktionsmaterial zugemengt wird oder nicht, während sonst für das elektrische Verschmelzen 1 Tonne Eisenerz 3600 bis 3500 Kilowattstunden angenommen werden.

2. Der elektrische Prozess von Conley zur Darstellung von Stahl direkt aus Erzen. In dem Ofen von Conley, von dem die Fig. 146 einen Vertikalschnitt darstellt, wird das Erz durch die Berührung mit elektrisch erhitzten Platten geschmolzen. Er ist aus feuerfestem Material gebaut und besteht aus einem

Fig. 146.

Fig. 147.

Schacht *A*, der nach unten bei *B* verengt ist und einem Herd *C*. In dem unteren Teil des Schachtes sind die Erhitzungsplatten *D* und rund um den Herd ebensolche Platten *E* angeordnet. Wenn der Strom durch die Platten geleitet wird, schmilzt das Erz im Schacht herunter und gelangt dann auf den Herd, wo es weiter behandelt wird. Durch entsprechende Zuschläge können hier die verschiedensten Produkte des Martinofens erzeugt werden.

Dieser Conley-Prozess gehört der Electric Furnace Comp., William Street 52 in New York, welche Gesellschaft neuerdings mit einem Kapitale von 200000 Dollar gegründet worden ist. Dieselbe soll im Begriff sein, bei Elisabeth Town eine elektrische Anlage von 8000 HP zu errichten. Eine andere Gesellschaft, die Messena Electric Comp., hat sich mit einer halben Million Dollar gebildet, um den Prozess bei Messina auszuführen.

3. Der Prozess von Harmet zur Stahlfabrikation direkt aus Erzen. Harmet, Chefingenieur der Giessereien in Forges und der Stahlwerke von St. Etienne, Frankreich, hat einen von ihm erfundenen elektrischen Schmelzprozess für Eisenerze in einer Broschüre beschrieben, worüber Ruthenburg in der vorliegenden Abhandlung berichtet. Die ganze elektrische Schmelzanlage besteht aus drei Oefen und wird durch Fig. 147 in einem Vertikalschnitt veranschaulicht.

A ist der Schmelzofen, in welchen das Erz eingeführt wird, welches auf dem geneigten Boden *6* und dem überwölbten Raum *4* durch die von *B* kommenden Gase geschmolzen wird, während die dazu nötige Luft bei *9* eingepresst wird. Da die Hitze, welche durch diesen Verbrennungsprozess erzeugt wird, nicht genügt, um das Erz gleichmässig zu schmelzen, so wird noch ein elektrischer Strom durch die teigförmige Masse vermittelst Kohlenelektroden, die am Boden oder anderen Stellen, wie im Schnitt erkenntlich, angeordnet sind, durchgeschickt. Das Erz fliesst geschmolzen nach *B*.

Der Ofen *B* ist der eigentliche Reduktionsofen. Hier trifft das von *A* kommende geschmolzene Erz die im Schacht *10* niedergehende Säule von Koks, Holzkohle oder Anthracit. Das Erz wird reduziert, ebenfalls mit Hilfe von elektrischer Erhitzung, da bei *14* und *15* Elektroden eines Stromkreises in den Ofen ragen. Der Schacht ist mit einem Gichtverschluss versehen, so dass die bei der Reduktion entstehenden Gase durch das Erz bei *A* gehen müssen. Die Oeffnungen *12* und *13*, durch

welche Metall und Schlacke abfliessen, sind so angeordnet, dass das flüssige Material zuerst die Kokssäule passieren muss.

Das Metall fliesst von *B* nach dem als „Regulator" bezeichneten Ofen. Dieser letztere soll den Martinofen ersetzen und ist ebenfalls mit elektrischer Erhitzung versehen. Es ist ein cylindrischer Ofen aus Metall; welcher mit feuerfestem Material ausgekleidet ist. Die Kosten der Herstellung einer Tonne Stahl, nach diesem Prozess, berechnet der Verfasser nach den in den französischen Alpen üblichen Preisen für Kraft und Materialien zu 29,24 Frs., während dieselben beim Martinprozess 42,50 Frs. betrugen. v. K.

Reduktion von Baryum. Von E. Stansfield (Electrochemist and Metallurgist **2**, 31, 1902). In einer vorläufigen Mitteilung berichtet der Verfasser über Versuche, die er gemacht hat, um Baryummetall zu eleminieren. Zunächst wurden Baryumamalgam und eine Zinkbaryumlegierung elektrolytisch hergestellt, aus welchen Produkten das Baryum durch Abdestillieren der flüchtigen Metalle gewonnen werden sollte. Es wurden keine günstigen Resultate erhalten. Bei der Destillation des Amalgams im Vakuum konnte nicht alles Quecksilber entfernt werden, und bei der Destillation der Baryumzinklegierung wurde ein fein verteiltes pulverförmiges Material von schwer zu bestimmbarer Zusammensetzung erhalten.

Der Verfasser stellte ferner Versuche an, das Baryum durch Reduktion mit Aluminium herzustellen. Die Reaktion wurde durch einen elektrisch erhitzten Platindraht eingeleitet. Zuerst wurde Baryumoxyd zur Reduktion genommen, später Baryumsuperoxyd, da man mit letzterem Produkt bessere Resultate erhielt. Bei dem besten Versuch bestand die Beschickung aus 100 g BO_2 und 21 g *Al* in fein verteilter Form, wozu noch 25 g von dem Endprodukt früherer Versuche beigefügt wurde. Es wurde eine schwarze, harte Masse erhalten, welche indessen teilweise sehr reich an krystallinen Schuppen war und auch einige kleine Metallreguli enthielt. Der metallische Teil enthielt 63,3 % *Ba*, aber nur 19,3 % *Al*, zusammen 82,6 %, eine andere Analyse ergab 66,6 % *Ba* und 29,3 % *Al*, zusammen 95,9 %. Nur bei den Metallreguli wurde 100 % Aluminium + Baryum gefunden, der Gehalt an letzterem Metall war aber nur 58 %. Es war gewöhnlich nicht möglich, die Metallschuppen von den anhaftenden Oxyden ganz zu reinigen, daher ergaben die Analysen immer unter 100 % Metall.

Es scheint demnach, dass kein reines Baryum auf diese Weise erhalten werden kann, sondern nur Baryumaluminiumlegierungen mit bis 60 % *Ba*. v. K.

Der Mond-Prozess zur elektrischen Fällung von Zink. (The Electr. and Met. **2**, 52, 1902.) Nach einem neueren Verfahren von Mond soll ein guter, dichter Zinkniederschlag bei der elektrolytischen Fällung, sowohl aus sauren, als alkalischen Lösungen erhalten werden, wenn man das Zink auf im Bade rotierende Cylinder niederschlägt, welche entsprechend so angeordnet sind, dass einer auf den anderen Druck und Reibung ausüben kann. Es sollen so Zinkniederschläge von beliebiger Dicke erzielt werden. v. K.

GLASFABRIKATION.

Aktiengesellschaft für Elektrokeramik. Wir haben vor kurzem eine Notiz über diese Gesellschaft veröffentlicht[1]) und sind jetzt in der Lage, unseren Lesern folgende interessante Daten mitzuteilen:

Im Jahre 1898 begann der Glasfabrikant F. H. Becker, früher in Wevelinghoven, dann in Köln, Versuche, mit dem Lichtbogen Glasmasse zu schmelzen. Sie wurden mit unzureichenden Mitteln ausgeführt, ergaben aber, dass, wenn die geschmolzene Masse zu raschem Abfliessen gebracht wurde, ein brauchbares Glas zu erzielen war. Dieses Resultat war nicht an und für sich selbstverständlich, wie das von vielen Seiten angenommen wird, denn die Schmelzung des Glases bedarf besonderer Vorsicht; eine plötzliche starke Hitze bringt die unter dem Namen „Entglasung" bekannte Erscheinung hervor, während eine zu kurze Schmelzung nur ein Zusammensintern (Fritten) der Masse bewirkt. Becker kam daher auf die Idee, die Schmelzung auf einer schiefen Ebene vorzunehmen und diese mit Hindernissen zu versehen, über welche das im Flammbogen geschmolzene Glas sich in einen Sammelbehälter ergoss. Letzterer wurde direkt mit Kohle oder Generatorgas geheizt. Die Gestalt der schiefen Ebene war treppenförmig, wobei die Stufen übereinander gelagerten Tiegeln gleichwertig waren. Jede Stufe oder jeder Tiegel war einem Lichtbogen ausgesetzt, wie dies im einzelnen im österreichischen Patent Nr. 3276 von 1901 beschrieben ist. Der Beckersche Ofen ist heute noch im Gebrauch und bewährt sich, mit einigen Modifikationen, sehr gut. Sein Nachteil, die Nachheizung der geschmolzenen Masse durch

1) Diese Zeitschrift **8**, 243.

Gasheizung, ist bei der Vervollkommnung des Verfahrens dadurch aufgehoben, dass dieselbe Heizung zur Erwärmung der „Kühlöfen“ dient, so dass bezüglich der Rentabilität dieser Nachteil in den Hintergrund tritt.

Becker übertrug seine Erfindung an ein Kölner Konsortium, welches die Firma annahm: „Gesellschaft zur Verwertung der Patente für Glaserzeugung auf elektrischem Wege, Becker & Co., G. m. b. H., in Köln.“ Diese Firma liess nun auf dem Elektricitätswerk Welter & Co. in Köln und in ihrem Laboratorium zu Köln andauernd weitere Versuche machen. Auf Anregung von Dr. Völker in Köln erfolgte jetzt der Versuch,

Treppe mit Elektroden

Hafen

Angebauter Kühlofen

Glasofen Höhe 1,60 Breite 1,20

Fig. 148.

die Glasmasse, welche im geschmolzenen Zustande die Elektrizität leitet, als Widerstand einzuschalten und durch den Strom zu läutern [1]). Das Ziel dieser Arbeiten war der Ersatz der Nachheizung mittels Kohle durch elektrische Widerstandsheizung. Der hierzu verwandte Ofen ist von uns in der Zeitschrift für Elektrochemie 7, 811, besprochen worden. (Wir haben an dieser Stelle irrtümlich angenommen, dass Gleichstrom verwandt wird. Das ist unrichtig. Becker und Völker benutzen hauptsächlich Wechselstrom, schliessen jedoch Gleichstrom nicht ohne weiteres aus, da die Wirkung desselben bei dem raschen Abfliessen des Glases nur eine kurzdauernde ist.)

1) Vergl. österreichisches Patent Nr. 4815 von 1901 und Nr. 4040 von 1900.

In der praktischen Ausführung stellt sich dieser Ofen etwas anders dar. Die Fig. 148 giebt seine äussere Ansicht wieder. Man sieht rechts über dem Ofen die eine Reihe der drei treppenförmig übereinander gelagerten Elektrodenpaare, zwischen welchen die Schmelzbögen erzeugt werden. Der Ofen ist sowohl zur Nachheizung durch Kohlenfeuer, wie zur Widerstandsheizung eingerichtet. Solche Oefen sind zu Plettenberg i. W. in Betrieb, wo mittels derselben gewöhnliches Glas fabrikmässig hergestellt wird.

Eine weitere Modifikation bildete der Vorschlag Völkers, die Glasrohmasse mit einer leitenden Substanz zu durchsetzen und diese durch Widerstandsheizung zu schmelzen. Zu diesem Zwecke wird die Rohmasse brikettiert und die feuchten oder mit Kohle durchsetzten Briketts in den Strom eingeschaltet. Dieses

Fig. 149.
Lenne-Werke (Elektrische Glasfabrik).

Verfahren bietet gewisse Schwierigkeiten, hat aber ein Erzeugnis geliefert, welches zu Wandplatten u. s. w. gut verwendbar erscheint. Die Brikettierung der Rohmasse ist übrigens auch bei der Lichtbogenheizung sehr zu empfehlen, da beim Schmelzen der festen Briketts, die sehr leicht herzustellen sind, keine Verunreinigung der Glasmasse durch die Elektrodenkohlen stattfindet. (Letztere färben in der Regel durch ihren Abfall das Glas grünlich bis gelb. Durch Zusatz von Salpeter oder durch längeres Stehenlassen des Schmelzgutes verschwindet diese Farbe, und das Glas wird wieder weiss. Es ist das aber immerhin eine unangenehme Beigabe, welche eben durch Brikettieren der Rohmasse leicht zu vermeiden ist.)

Nachdem die Firma ihre Versuche ungefähr ein Jahr lang fortgesetzt hatte, wurde sie nebst sämtlichen Patenten durch die Brüsseler Aktiengesellschaft „L'Industrie Verrière et ses Dérivés“ angekauft. Diese schloss mit der in Plettenberg an der Lenne bestehenden Aktiengesellschaft „Lenne Elektricitäts- und Industriewerke“ einen Vertrag, auf Grund dessen in Lenne eine

Demonstrations- und Industrielle Anlage für elektrische Glasschmelze errichtet wurde. Die Arbeiten auf diesem Werke stehen unter Aufsicht der Glasfabrikanten von Kralik, Dr. von Wirkner, Dr. Bermbach und Bronn. Das Werk (Fig. 149) verfügt über 2000 elektrische Pferdekräfte, von welchen 1500 durch Wasserkraft, 500 durch Dampf erzeugt werden. Gearbeitet wird mit Wechselstrom. Auf der Basis der in Köln gleichzeitig weiter betriebenen Versuche wurde hier der Hauptwert auf die Erzielung eines rein weissen Glases gelegt, was auch vollständig gelungen ist. Zur Verwendung kommen sowohl die Beckerschen Lichtbogenöfen, wie die Völkerschen kombinierten Lichtbogen- und Widerstandsöfen. (Die Versuche mit dem erwähnten einfachen Widerstandsverfahren sind noch nicht völlig abgeschlossen.)

Das ökonomische Resultat war bei Beginn der Versuche wenig erfreulich, da zur Hervorbringung eines Kilogramms fertigen Handelsglases etwa 4 Pferdestärken-Stunden erforderlich waren. Dieser Satz hat sich jedoch jetzt bis auf $1\,^1/_4$ Pferdestärken-Stunden ermässigt; in den letzten 3 Monaten war die Durchschnittsziffer $1\,^1/_4$ bis $1\,^1/_2$ Pferdestärke-Stunde auf 1 kg Glas. In der Glasfabrikation alten Stiles verbraucht ein „Boëtiusofen“ 2 bis $3\,^1/_2$ kg Kohle pro Kilogramm Glas. Der Kohleverbrauch eines Generator-Siemensofens muss ebenfalls zu $1\,^1/_2$ kg angenommen werden. Da nun der Gasofen nur beste und teuerste Kohle brauchen kann und das Heizungsmaterial etwa 18 % des ganzen Produktionserlöses bei einer Glasfabrik ausmacht, so ist die Kalkulation der Rentabilität einer elektrischen Glasfabrik gerade hier anzusetzen. Die Verwendung des Stromes in der Schleiferei, im Zerkleinerungsraume der Rohmaterialien, in der Beleuchtungsanlage u. s. w. ist nebenbei zu berücksichtigen. (Die Anlage eines „Boëtiusofens“ mit Zubehör kostet etwa 10 bis 20000 Mk. [ohne Terrain], die Anlage eines Siemens-Ofens etwa 60000 bis 80000 Mk. Die Anlage einer grossen Wanne ist noch teurer. Dabei ist ein Verschleiss der Oefen nach altem System von etwa 25 bis 30 % pro Jahr zu rechnen.)

Die neue „Aktiengesellschaft für Elektrokeramik“ ist nun von den in dieser Zeitschrift, S. 243, genannten Gründern ins Leben gerufen worden. Ihre Fabrik in Deutsch-Matrei zahlt für die Pferdestärke-Stunde am Ofen nicht ganz 0,5 Pfennig. Der dortige Betrieb wird voraussichtlich noch in diesem Sommer eröffnet werden, da die Gebäude vorhanden und die Vorarbeiten beendet sind. Den Vorstand der Gesellschaft bilden die Herren: Dr. A. Herz, Vorstand der Allgemeinen Carbid- und Acetylengesellschaft, von Kralik, Spasciani-Messmer, Leiter der Mailänder Glasfabrik „Lucchini Peregro & Co.“ und Dr. Völker in Köln, Vorstandsmitglied der oben genannten Brüsseler Industrie Verrière. — Auch für Ungarn ist ein ähnliches Werk geplant. —y.

CHLORALKALI-ELEKTROLYSE.

Elektrolytische Darstellung von Bleichlaugen und Chloraten. Wir sind in der Lage, über die Ergebnisse mit Apparaten der Elektricitäts-Aktiengesellschaft vormals Schuckert & Co. in Nürnberg folgende Angaben zu machen:

Die Firma fabriziert Apparate zur Erzeugung von Hypochlorit- und Chloratlösungen in Ausführungen: 1. für grössere Stromstärken mit 500 bis 1000 Amp. Betriebsstrom und 2. zum Anschluss an Lichtleitungen für 50, 75, 100, 125 und 150 Amp. Betriebsstrom. Die ersteren, für grössere Stromstärken, dienen zum Bleichen von Cellulose u. s. w., während die unter 2 genannten Apparate für kleinere Stromstärken hauptsächlich in der Textilindustrie Verwendung finden. In diesen Apparaten werden aus zehnprozentiger Salzlösung Chlorkonzentrationen von 20 bis 25 g aktiven Chlors im Liter ohne Chromatzusatz mit nicht platinierten Platinanoden und bei ganz klarer Lösung erzeugt. Die durchschnittlichen Leistungen der unter 2 genannten kleineren Apparate sind aus nachstehender Tabelle ersichtlich:

Mittlere Leistung in 10 Stunden bei einer Spannung von 110 Volt.

bei einer mittleren Stromstärke in Amp.	50	75	100	125	150
Bleichlösung in Litern	340	500	700	850	1100
mit einem Gehalt an aktivem Chlor in Kilogramm	7,2	10,6	14,4	17,6	21,6
Salzverbrauch für 1 kg aktives Chlor in Kilogramm	5	5	5	5	5

Hohe Chlorkonzentrationen erweisen sich im allgemeinen bei grossem Salzkonsum und billiger Betriebskraft (Wasserkraft) vorteilhaft, da deren Herstellung verhältnismässig höheren Energieverbrauch bedingt. So benötigen beispielsweise:
1 kg Chlor bei 10 bis 12 g Chlor im Liter 6 KW.-Std.,
1 „ „ „ 16 „ „ „ „ 6 bis 7 „
1 „ „ „ 20 „ „ „ „ 7 „ 8 „

Bei 6,5 Volt Spannung ist also eine Stromausbeute von 60 bis 80 % vorhanden, und man gelangt innerhalb dieser Grenzen bezüglich des Energie-Aufwandes mit einem Salzverbrauch von 5 kg pro Kilogramm aktives Chlor und mit zehnprozentigen Salzlösungen zu Chlorkonzen-

trationen von 2%. Der Vorteil der so erreichbaren hohen Chlorkonzentrationen liegt in der Cellulose-Industrie wesentlich darin, dass höher konzentrierte Bleichlösungen schnellere Bleicharbeit ermöglichen, wodurch sich nicht unwesentliche Vorteile ergeben.

Bei vorstehenden Angaben handelt es sich um in der Technik erzielbare und erreichte Resultate. Ausserdem geben wir noch eine Versuchsreihe über die in den Schuckertschen Apparaten bei Verwendung von 20 prozentiger Salzlösung erzeugten Chlorkonzentrationen, um erkennen zu lassen, welche Konzentrationen sich mit den in der Technik verwandten Apparaten herstellen lassen (der Kraftverbrauch wird gegenüber Laboratoriumsversuchen immer höher bleiben) bei 20 prozentiger Kochsalzlösung:

Zeit	Proz. Stromausbeute auf aktives Chlor bezogen	Gramm aktives Chlor im Liter
40′	77	16,4
60′	70,5	23,6
80′	68,5	30,2
100′	62,1	34,4
120′	54	35,6
140′	52	40,2
160′	46,6	40,8
180′	45,3	44,6
200′	41,6	45,6

Die Badspannung betrug 6,5 Volt, und die verwandte Salzlösung hatte ein spezifisches Gewicht von 1,15. Man sieht: die Apparate erzeugen bei einer Konzentration der Salzlösungen von 10% 20 bis 25 g, 15% 30 g und 20% 40 bis 45 g aktives Chlor im Liter. Die von der Firma bis jetzt eingerichteten elektrolytischen Bleichanlagen, darunter eine solche für eine Bleichfähigkeit von 15000 kg Cellulose innerhalb 24 Stunden arbeiten seit Inbetriebsetzung zur vollen Zufriedenheit ihrer Besitzer mit guten Ergebnissen ohne jede Störung.

Die Apparate zur Herstellung von Hypochloritlösungen ergeben, mit höherer Temperatur betrieben, direkt Chloratlösungen mit guten Nutzeffekten. Es ist der Firma gelungen, ein Verfahren zur direkten Gewinnung von Natriumchlorat auszuarbeiten, mit welchem, in ganz analoger Weise, wie bei Kaliumchlorat, das Natriumchlorat, durch direkte Auskrystallisation aus den elektrolysierten Lösungen in reiner Form gewonnen wird, wodurch die umständliche Eindampfarbeit in Vakuum-Verdampfanlagen vermieden ist.

Die mit den Apparaten der Firma Schuckert erzielten Resultate bedeuten einen sehr erheblichen Fortschritt auf dem Gebiete der elektrolytischen Bleichlaugen- und Chloraterzeugung.

PATENTNACHRICHTEN

für die elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Anmeldungen.

(Text und Abbildungen dieser Anmeldungen können im Patentamte eingesehen werden. Bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Datum der Auslage ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig. Auszüge aus diesen Anmeldungen können von den Abonnenten dieser Zeitschrift durch Vermittlung der Verlagsbuchhandlung bezogen werden.)

Am 5. Juni 1902:

Schranz, Unter-Eschbach, Vorrichtung zum Trennen von Stoffen, wie Erzen, Kohlen u. s. w. nach ihren spezifischen Gewichten. Sch. 16710 vom 31. 12. 00. Kl. 1a.

Commandit-Gesellschaft für den Bau von Feuerungs-, Verdampf- und Trockenanlagen, L. Kaufmann & Co., Aachen, Verfahren zur Hochkonzentration von Säuren, insbesondere von Schwefelsäure. Zusatz zu Patent Nr. 129871. C. 10043 vom 22. 7. 01. Kl. 12i.

Friedeberg, Berlin, Tiegelofen mit beweglichem Boden. F. 15250 vom 23. 7. 01. Kl. 31a.

Michailoff, Odessa, Streichmasse zum Ausfüttern von Gussformen. M. 19321 vom 25. 2. 01. Kl. 31c.

Becker, Köln-Nippes, Verfahren zum Schmelzen der Gasrohstoffe in Schachtöfen. B. 29602 vom 6. 7. 01. Kl. 32a.

Robert, Hannover, Verfahren zur Herstellung von Glasformen aus einer aus Holzkohlenpulver und einem Bindemittel bestehenden plastischen Masse. H. 24789 vom 24. 10. 00. Kl. 32a.

Am 9. Juni 1902:

Danner u. Kubelka, Kladno, Verfahren zur Reinigung von Gasen. D. 12190 vom 22. 1. 02. Kl. 12e.

Westphal, Steglitz, Verfahren zur Darstellung von gepresstem Sauerstoff- und Wasserstoffgas durch Elektrolyse von Wasser. W. 16165 vom 5. 4. 00. Kl. 12i.

Königer, Köln a. Rh., Verfahren zur Herstellung wetterfester und verhüttungsfähiger Briketts aus sandartigen oder mulmigen Erzen und dergl. K. 21422 vom 6. 6. 01. Kl. 18a.

Worsey, St. Helens, und Lancashire, London, Verfahren zur Herstellung einer Zinksulfatlösung aus sulfidischen Mischerzen. W. 17072 vom 21. 12. 00. Kl. 40a.

Mond, London, Verfahren zum elektrolytischen Niederschlagen und gleichzeitigen Verdichten von Zink. M. 20137 vom 8. 8. 01. Kl. 48a.

Patenterteilungen.

Erteilt am 24. März 1902:

Lau, Gleiwitz, Verfahren zur Herstellung von Verbundmetall. Nr. 130818 vom 5. 2. 01. Kl. 48.

Didier, Varangeville Haute, Verfahren und Vorrichtung zur Trennung flüssiger und fester Stoffe und zur Gewinnung der letzteren in reinem und trockenem Zustande. Nr. 130777 vom 5. 6. 01. Kl. 12d.

Boehringer & Söhne, Waldhof, Verfahren zur Reduktion aromatischer Nitrokörper zu Aminen. Nr. 130742 vom 15. 5. 01. Kl. 12q.

Jackson, Philadelphia, Sammlerelektrode, deren Masseträger aus einer Antimonbleiplatte mit aus derselben ausgestanzten und nach den Breitseiten zurückgebogenen Lappen besteht. Nr. 130808 vom 29. 11. 00. Kl. 21 b.

Courtenay, London, Verfahren zur Herstellung von Bleischwammplatten durch elektrolytische Reduktion von Bleisuperoxydplatten. Nr. 130809 vom 23. 12. 00. Kl. 21 b.

Jackson, Philadelphia, Sammlerelektrode, deren Masseträger aus einer Antimonbleiplatte mit aus dieser ausgestanzten und seitlich gebogenen Lappen besteht. Nr. 130916 vom 29. 11. 00. Kl. 21 b.

Schulz, Berlin, Sammlerelektrode aus einem wellenförmig zusammengefalteten Bleiblech und Verfahren zur Herstellung derselben. Nr. 130917 vom 17. 3. 01. Kl. 21 b.

Girlot, Jumet, Verfahren und Vorrichtung zur Erhitzung von Arbeitsstücken im elektrolytischen Bade. Nr. 120947 vom 14. 10. 00. Kl. 21 h

Scheidel, Sydney, Verfahren zum ununterbrochenen wiederholten Laugen und Waschen von mit gleichzeitiger Aufgabe von Lauge aufs feinste vermahlenen Erzen. Nr. 130826 vom 1. 3. 00. Kl. 40a.

von dem Borne, Bornhofen, und von Debschitz, München, Verfahren zur Herstellung mehrfarbig gemusterter, glasierter oder engobierter keramischer Erzeugnisse. Nr. 130948 vom 9. 6. 99. Kl. 80b.

Am 1. April 1902:

Krupp, Grusonwerk, Verfahren zum Sortieren fein gemahlener Erze, namentlich Edelmetallerze, in einer Flüssigkeit mittels Luftstroms. Nr. 130995 vom 5. 2. 01. Kl. 1a.

Oelkers, Leutzsch-Leipzig, Sammlerelektrode, bei welcher die von einem Leiter durchzogene Masseplatte von einem jalousieartig gestalteten Behälter umgeben ist. Nr. 131094 vom 24. 1. 01. Kl. 21 b.

Schumann & Co., Leipzig-Plagwitz, Vorrichtung zum Schmelzen von Legierungen oder leicht schmelzbaren Metallen und Giessen derselben unter Druck. Nr. 131059 vom 24. 1. 01. Kl. 31c.

Eulert, La Paz, Laugeverfahren für Wismuterze. Nr. 130963 vom 12. 12. 00. Kl. 40a.

C. Danilevski, Tourchaninoff, A. Danilewski und de Timonoff, Petersburg, Verfahren zum galvanischen Metallisieren von Geweben, Leder und dergl. in ihrer ganzen Dicke. Nr. 131060 vom 21. 3. 01. Kl. 48a.

Am 7. April 1902:

Boehringer & Söhne, Waldhof, Verfahren zur Reduktion aromatischer Nitrokörper zu Aminen. Zusatz zu Patent Nr. 130742. Nr. 131404 vom 1. 8. 01. Kl. 12q.

Gesellschaft zur Verwertung der Patente für Glaserzeugung auf elektrischem Wege, Becker & Co., G. m. b. H., Köln, Verfahren zur Erzeugung von Glas durch elektrische Schmelzung. Nr. 131291 vom 29. 6. 00. Kl. 32a.

Zirner, Wien, Verfahren, Silbergegenständen ein holzartiges Aussehen zu geben. Nr. 131232 vom 6. 8. 01. Kl. 48d.

Sörensen, Kopenhagen, Verfahren zum Löten von Aluminium. Nr. 131159 vom 13. 4. 01. Kl. 49f.

Schultz, Gernsbach, Bleichverfahren. Zusatz zu Patent Nr. 127152. Nr. 131255 vom 31. 10. 00. Kl. 55c.

Am 14. April 1902:

Swan und Morris, London, In die Sockel der gewöhnlichen Glühlampen einsetzbarer Apparat zur Erzeugung von Ozon. Nr. 131398 vom 11. 5. 01. Kl. 12i.

Bock, Oberlössnitz, Verfahren zur Herstellung schwefelsaurer Thonerde von hoher Reinheit und leicht und klar löslicher krystallisierter Form. Nr. 131314 vom 24. 2. 01. Kl. 12m.

Simon, Bordeaux, Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Eisen, Mangan oder Ferromangan. Nr. 131414 vom 4. 12. 00. Kl. 18a.

Frasch, Hamilton, Verfahren zur elektrolytischen Metallgewinnung aus Erzen. Nr. 131415 vom 18. 12. 00. Kl. 40a.

Wheatly, London, Kupfer-Zinklegierung. Nr. 131514 25. 4. 01. Kl. 40b.

Rübel, Berlin, Verfahren zur Erhöhung der Zähigkeit, Dichte und Festigkeit des Aluminiums. Nr. 131517 vom 12. 2. 01. Kl. 40b.

Am 21. April 1902:

Gärtner, Uelzen, Verfahren zur Umwandlung von Strontiumsulfat und anderer schwer löslicher Sulfate in die entsprechenden Karbonate. Nr. 131566 vom 5. 4. 01. Kl. 12m.

Twaite und Gardner, London, Verfahren zur Herstellung einer zur Cement- oder Glasfabrikation geeigneten Schlacke in Hochöfen. Nr. 131739 vom 26. 3. 97. Kl. 18a.

Zöpke, Berlin, Verfahren zur Herstellung von durch Einleiten von Sauerstoff oder Wasserstoff beständig regenerierbaren hohlen Elektroden. Nr. 131596 vom 29. 6. 00. Kl. 21 b.

Zeitler, München, Verfahren, um alkalihaltiges Wasserglas für Anstrichzwecke geeignet zu machen. Nr. 131542 vom 7. 4. 01. Kl. 22g.

The International Metal Extraction Company, Denver, Verfahren zur Gold- und Silbergewinnung durch Amalgamation. Zusatz zu Patent Nr. 129437. Nr. 131606 vom 8. 1. 01. Kl. 40a.

Hof u. Lohmann, Witten, Verfahren zum Brikettieren von Erz-, Mineral-, Gesteins-, Metallklein, Hochofenstaub, Schlackensand und dergl. Nr. 131641 vom 29. 1. 99. Kl. 40a.

Watzl u. Frankenschwerth, Nürnberg, Verfahren zum Ueberziehen von Stangen oder Röhren mit anderem Metall unter gleichzeitiger Verwendung von Desoxydationsmitteln. Nr. 131607 vom 17. 2. 01. Kl. 48b.

Am 28. April 1902:

Schwerin, Wildenhoff, Vorrichtung zur Entwässerung, bezw. Entsäftung von mineralischen, pflanzlichen oder tierischen Stoffen. Zusatz zu Patent Nr. 124509. Nr. 131932 vom 26. 9. 01. Kl. 12b.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen, Verfahren zur Darstellung poröser und widerstandsfähiger Träger für katalytische Substanzen. Nr. 131871 vom 26. 2. 01. Kl. 12g.

Pape u. Witter, Hamburg, Verfahren zur Abröstung von fein zerkleinertem Sulfiderz. Nr. 131886 vom 8. 2. 00. Kl. 40a.

Marxsohn, Gross-Gerau, und Welte, Frankfurt a. M., Befestigungsweise für Anoden an sich drehenden Anodenwellen. Nr. 132000 vom 10. 1. 01. Kl. 48a.

d'Arsonval, Paris, und Vaugeois, Billancourt, Pressformmundstück zur Herstellung von Stromsammlerplatten. Nr. 131792 vom 3. 2. 01. Kl. 49i.

von dem Borne, Bornhofen, und von Debschitz, München, Verfahren zur Herstellung mehrfarbig gemusterter, glasierter oder engobierter keramischer Erzeugnisse. Zusatz zu Patent Nr. 130948. Nr. 131907 vom 8. 12. 00. Kl. 80b.

Nodon u. Pietre, Paris, Verfahren zur Reinigung von Zuckersäften durch Elektrolyse und Mangansuperoxyd. Nr. 131875 vom 8. 8. 01. Kl. 89c.

Aschermann, Kassel, Verfahren zur Abscheidung von Eiweissstoffen aus Säften auf elektrolytischem Wege. Nr. 131894 vom 2. 12. 00. Kl. 89c.

GESCHÄFTLICHE MITTEILUNGEN.

Akkumulatorenwerk System Pollak sandte uns den Geschäftsbericht vom Jahre 1901. Im Anschluss an den Bericht S. 243 über finanzielle Schwierigkeiten der Firma teilten wir mit, dass der frühere Direktor Massenbach plötzlich verstorben sei. Wie die Presse wohl richtig verbreitet hat, ist er keines natürlichen Todes gestorben, und es liegt die Vermutung nahe, dass die schlechte Bilanz der von ihm geleiteten Firma ihn in den Tod getrieben hat. Zugleich lag der Verdacht nahe, dass der Verstorbene sich unentschuldbare Versehen bei der finanziellen Verwaltung habe zu schulden kommen lassen. Das ist nun nach genauen, mit grossem Zeitaufwand und peinlichster Gewissenhaftigkeit angestellten Revisionen nicht der Fall, er hat den beim Abschluss 1900 begangenen Fehler nicht mit Absicht begangen, und es kann ihm nicht die geringste unredliche Handlungsweise zur Last gelegt werden. Der Bericht schreibt weiter: „Wir haben in ihm einen Mitarbeiter verloren, der seit Bestehen unserer Gesellschaft dem Vorstande angehörte, und dessen wahrhaft tragisches Geschick wir um so mehr bedauern, als sein Leben nur Mühe und Arbeit war und er seine grosse Arbeitskraft in aufopfernder Weise allezeit in den Dienst unserer Gesellschaft gestellt hatte. Darum werden wir ihm stets ein gutes Andenken bewahren.“ Wir halten es für eine schöne Pflicht der Presse, dieser Meinungsäusserung der Firma möglichste Verbreitung zu verschaffen. H. D.

HOCHSCHUL- UND PERSONAL-NACHRICHTEN.

Berlin. Als Nachfolger des verstorbenen Prof. Fuchs an der Universität wurde der berühmte Göttinger Mathematiker o. Prof. Hilbert berufen. — Dem Privatdozenten der Chemie Dr. W. Traube wurde das Prädikat Professor verliehen.

Charlottenburg. Prof. Kammerer wurde für das Jahr 1902/03 zum Rektor der Technischen Hochschule gewählt und bestätigt.

Heidelberg. Für Physik habilitierte sich Dr. R. H. Weber.

Leipzig. Der o. Prof. E. Beckmann hat die Annahme des Rufs an das neu erbaute pharmaceutisch-chemische Institut der Universität Berlin in Dahlem zurückgezogen.

Strassburg. Der a. o. Professor F. Rose (chem. Technologie) wurde zum o. Professor ernannt.

Tübingen. Auf den durch den Tod Prof. Freiherrn v. Pechmanns erledigten Lehrstuhl für Chemie und zum Direktor des Universitäts-Laboratoriums ist a. o. Prof. W. Wislicenus aus Würzburg berufen und leistet dem Ruf Folge.

Wien. Professor Boltzmann in Leipzig übernimmt im kommenden Wintersemester den Lehrstuhl für theoretische Physik an der Universität.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie

(früher Deutsche Elektrochemische Gesellschaft).

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit, und zwar nach dem Auslande unter Kreuzband, nach dem Inlande ohne solches, wie bei Tageszeitungen. Die Nachlieferung fehlender Nummern ist deshalb im Inlande möglichst bald bei der Bestell-Postanstalt nachzusuchen, ebenso ist diese — wie auch die Geschäftsstelle — von Adressenänderungen zu benachrichtigen. Etwaige weitere Mitteilungen über fehlende Hefte, insbesondere vom Auslande, sind an die Geschäftsstelle zu richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 879. Specketer, Heinrich, Dr. phil., Griesheim a. M.
Nr. 880. Braemer, Gustav, Direktor von Gillet et fils, Izieux (Loire).
„ 881. Credner, Hermann, Verlagsbuchhändler, Leipzig, Flossplatz 35.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 10. Juli einschliesslich) zu erheben.

Nr. 823. Zirkels, Franz, cand. chem., Aachen, Hirschgraben 29; durch Emil Günther.

Adressenänderungen.

Nr. 385. Rumpf, jetzt: Moselstrasse 62.
„ 445. Bredig, jetzt: Rohrbacher Strasse 70.
„ 518. Kempf, jetzt: Schlüterstrasse 30.
„ 593. Hess, jetzt: Nürnberg, Blumenstrasse 14.
„ 681. Bonna, jetzt: Professor.
„ 800. Geipert, jetzt: Kaiserstrasse 53.

Ausgetreten.

Nr. 377. Holt.

Berichtigungen.

Heft 20, S. 304, Spalte 2, Zeile 10 v. u. lies 850 statt 485; Heft 24, S. 396, Spalte 2, Zeile 1 v. u. lies 805 statt 807.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Herausgegeben

von der Deutschen Bunsen Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie (früher Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft)

unter Leitung von

Prof. Dr. R. ABEGG-Breslau.

Verlag von WILHELM KNAPP in Halle a. S.

Nr. 27. | 3. Juli 1902. | VIII. Jahrgang.

Die Zeitschrift für Elektrochemie erscheint wöchentlich einmal an jedem Donnerstag im monatlichen Umfang von etwa 6 Bogen. Das Abonnement kostet vierteljährlich Mk. 4,—. Für Mitglieder der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft kostenfrei. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post (Post-Zeitungs-Katalog Nr. 8485), sowie die Verlagsbuchhandlung von Wilhelm Knapp in Halle a. S., Mühlweg 19, entgegen; Inserate werden für die dreigespaltene Petitzeile mit 30 Pfg. berechnet. Bei Wiederholungen tritt Ermässigung ein.

Die Adresse der Redaktion für Manuskripte u. s. w. ist: Professor Dr. R. Abegg, Breslau, Kaiser Wilhelmstrasse 70. Alle **geschäftlichen Zusendungen** werden an Herrn Privatdozent Dr. H. Danneel, Aachen, Theresienstrasse 19, erbeten. Von Originalarbeiten werden, wenn andere Wünsche **auf den Manuskripten** oder **Korrekturbogen** nicht geäussert werden, den Herren Autoren 25 Sonderabdrücke zugestellt.

Inhalt des siebenundzwanzigsten Heftes.

Namen- und Sach-Register.

Bei der Redaktion eingegangene Abhandlung:

F. Haber: Ueber Legierungspotentiale und Deckschichtenbildung; zugleich ein Nachtrag zu der Mitteilung über Kathodenauflockerung und Zerstäubung (28. 6.).

// ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 27. 3. Juli 1902. VIII. Jahrgang.

ELEKTROMOTORISCHES VERHALTEN DER UNTERCHLORIGEN SÄURE UND CHLORSÄURE.

Von *Erich Müller*.

(Aus dem elektrochemischen Laboratorium der Königl. Sächsischen Technischen Hochschule zu Dresden.)

A. Einleitung.

Im 6. Jahrgang dieser Zeitschrift S. 573 und 581 hatte ich eine Beobachtung mitgeteilt, die ich bei der Bestimmung der Zersetzungs-Spannung von Chloridlösungen gemacht hatte. Dieselbe bestand darin, dass in der anodischen Stromdurchgangskurve, die man erhält, wenn man unter Benutzung einer konstanten, mit Wasserstoff von Atmosphärendruck gesättigten Kathode, dargestellt durch ein grosses platiniertes Platinblech, und einer aus glattem Platindraht bestehenden Spitzenanode, die mit steigender E. K. passierende Strommenge verfolgt, oberhalb der bekannten Unstetigkeit bei dem zu 1,3 Volt[1]) angegebenen relativen Entladungspotential des Chlors, die ich auch bei meinen Bestimmungen fand, noch eine weitere Unstetigkeit auftritt, die etwa 0,6 Volt höher gelegen ist.

Die Strommenge, die den Elektrolyten speziell in neutralen Chloridlösungen passiert, wenn sich das Anodenpotential unter dem des zweiten Knickpunktes bewegt, fand ich als sehr gering.

Diese Erscheinung ist nicht nur von theoretischem, sondern auch praktischem Interesse. Denn wollte man an glatten Platinelektroden z. B. eine $^1/_{100}$ n. alkalische Chloridlösung mit einer, aus der Summe der theoretischen Zersetzungs-Spannungen für Chlor und Wasserstoff hergeleiteten Spannung von 2,1 Volt[2]) elektrolysieren, so würde man mit einer Stromstärke arbeiten müssen, die praktisch verschwindend klein ist, mit der man also kein Hypochlorit und Chlorat fabrizieren kann. In der Technik muss man an glattem Platin mit weit höherer Mindestspannung rechnen.

Wenn auch, wie aus dem Vorhandensein eines Knickpunktes in der Anodenkurve $^1/_{100}$ n. alkalischer Chloridlösungen bei 2,07 Volt vermutet werden kann und wie aus den chemischen Versuchen von Wohlwill[1]) folgt, von diesem Potential ab an glattem Platin eine Entladung von *Cl*-Ionen, resp. Bildung von Chlorsauerstoffsalzen erfolgt, so zeigt doch der von mir ermittelte weitere Verlauf der Stromdurchgangskurve unmittelbar, dass deren Menge ausserordentlich gering ist bis zu dem zweiten Knickpunkte. Den bei diesem erfolgenden verstärkten Stromdurchgang mag man einer Reaktion zuschreiben, welcher man wolle, der Praktiker hat mit der durch ihn gegebenen anodischen Mindestspannung zu rechnen. Ueber die Bedeutung der so vermehrten Knickpunkte, welche bei der Zersetzung von Chloridlösungen an glattem Platin auftreten, konnte ich seiner Zeit nur Vermutungen aussprechen, da das Beobachtungsmaterial nicht ausreichte, um zwischen verschiedenen Annahmen eine Entscheidung zu treffen. Inzwischen bin ich bemüht gewesen, dem Wesen dieser Erscheinung nachzugehen. Die darauf hinzielenden Versuche sollen in folgendem mitgeteilt werden.

B. Zersetzungs-Spannungen.

Zunächst wurde die Bestimmung der Zersetzungs-Spannungen wiederholt, und nicht nur auf glattes Platin beschränkt, sondern auch Bestimmungen mit platiniertem Platin, an welchem die Dinge total anders liegen, ausgeführt.

Um einen Ueberblick über die Sachlage zu geben, stelle ich eine Anzahl von Zersetzungs-Spannungen in Fig. 150 voran.

Die benutzte Anode war stets derselbe $^1/_2$ cm lange und $^1/_4$ mm dicke Platindraht, in Kurve II und III glatt, in Kurve I platiniert. Er lag, wie Fig. 151 zu erkennen giebt, an der Kapillare eines Rezipienten an, in den ein Verbindungsheber zur Dezinormalelektrode tauchte. Deren Potential wurde zu 0,616 Volt angenommen. Die

1) Nernst, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 1557.

2) Diese Zeitschr. **5**, 57.

1) Diese Zeitschr. **5**, 57.

Flüssigkeitskontaktpotentiale wurden nicht berücksichtigt. Die sonstige Versuchsanordnung ist die in der Zeitschr. f. anorg. Chemie **26** (Fig. 153) beschriebene. Ich gebe die Resultate in absoluten Potentialen wieder, um sie an meine früheren Messungen anzuschliessen, während ich mich später der von Nernst vorgeschlagenen relativen, gegen Wasserstoff gemessenen Potentiale bedienen werde.

Vergleichen wir zunächst die Kurven I und III. Sie beziehen sich auf den gleichen Elektrolyten und verschiedene Anoden. Am platinierten Platin ist der Verlauf der Stromdurchgangskurve ein völlig anderer als am glatten. An ersterem steigt die Kurve dicht bei 1,6 Volt steil an, und

Fig. 150.

bei einer weiteren Verfolgung derselben bis zu beträchtlicher Stromstärke liess sich keine neue Unstetigkeit in der Kurve feststellen. Die Kurve für glattes Platin dagegen zeigt bei 1,6 Volt nur einen geringen Anstieg, wendet sich bald wieder um, um bis zu 2,1 Volt beinahe parallel zur Abscissenaxe zu verlaufen. Erst oberhalb 2,1 Volt wendet sie sich nach oben.

Die Platinierung verhindert also, dass das Anodenpotential dasjenige des ersten Knickpunktes 1,6 Volt wesentlich übersteigt.

Weiter lehrt ein Vergleich der Kurven II und III, die beide an gleichen, glatten Anoden, aber in verschiedenen Elektrolyten bestimmt wurden, dass in n.-Salzsäure, wo also im Gegensatz zum Elektrolyten, in dem Kurve III aufgenommen wurde, reichlich *H*-Ionen vorhanden sind, während die *Cl*-Ionenkonzentration nahezu die gleiche ist, bei nicht zu starken Strömen die Polarisation der Anode sich in der Höhe des ersten Knickpunktes annähernd hält, dass aber auch hier plötzlich ein Umbiegen der Kurve in eine Parallele zur Abscissenaxe eintritt, und verstärkter Stromdurchgang erst erfolgt, nachdem das Potential bis nahe zu dem Werte emporgetrieben ist, bei dem auch Kurve III nach oben umbiegt.

Es soll gleich hier betont werden, dass der Unterschied zwischen glattem und platiniertem Platin nicht etwa durch die Verwendung der Spitzenanoden bedingt ist, sondern dass sich in den gegebenen Kurven die Verhältnisse wiederspiegeln, die man bei der Elektrolyse im grossen Maassstabe beobachtet [1]).

Die seiner Zeit von mir ausgesprochene Vermutung, dass der zweite Knickpunkt dem Entladungspotential des Chlorions zu gasförmigem

Fig. 151.

Chlor entspreche, muss aus mehrfachen Gründen jetzt als ausgeschlossen erscheinen. Die Möglichkeit, dass diese Reaktion schon bei niederen Potentialen einsetzt, kann nicht geleugnet werden, da bei Potentialen, die diejenigen des ersten Knickpunktes nur wenig übersteigen, aus n.-Salzsäure gasförmiges Chlor entwickelt wird. Ob thatsächlich in neuralen Chloridlösungen diese Reaktion an glatter Platinanode einen beträchtlichen Umfang erreicht, ist eine Frage, die weiter unten besprochen wird.

Auch einer bei ihm einsetzenden Vereinigung

1) Lorenz, diese Zeitschr. **6**, 437 ff; Foerster und Müller, Hauptversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft zu Würzburg 1902.

von *Cl*- und *OH*-Ionen zu Chlorat kann der zweite Knickpunkt nicht zugeschrieben werden, wenigstens sicher nicht in neutralen Chloridlösungen, da sich bekanntlich[1]) in den ersten Stadien der Chloridelektrolyse gar kein Chlorat bildet, wenigstens nicht in Mengen, dass einer solchen Reaktion die Potentialerhöhung am glatten Platin zugeschrieben werden könnte, trotzdem auch in diesen ersten Stadien das Anodenpotential sich in der in Rede stehenden Höhe bewegt.

Weiterer Möglichkeiten, den abnorm hohen Wert des Anodenpotentials an glatter Platinanode gegenüber platinierter zu deuten, ist von Foerster und Müller[2]) bereits gedacht worden. Sie hoben hervor, dass es sich entweder um einen Uebergangswiderstand handelt, der an der glatten Anode sich während des Stromflusses herausbildet, oder darum, dass sich die letztere in einem metastabilen Zustande mit hoher freier Energie befindet.

Hier sollte auf die letztere Möglichkeit näher eingegangen werden. Da sich nämlich aus den in Fig. 150 gegebenen Zersetzungs-Spannungen ergiebt, dass die Platinierung sowohl als die Wasserstoff-Ionen das Anodenpotential auf einen niedrigen Wert halten, also wie Depolarisatoren wirken, so entstand die Vermutung, dass bei dem Potential des ersten Knickpunktes sich eine metastabile Verbindung mit grosser freier Energie bildet, welche am glatten Platin beständig ist, am platinierten dagegen und in Salzsäure nicht. Diese metastabile Verbindung würde dann an ersterem während der Elektrolyse in höherer Konzentration auftreten können als an letzterem und infolgedessen dort die Polarisation zu höheren Werten ansteigen lassen.

Als solche metastabile Verbindung konnte nur die unterchlorige Säure in Betracht kommen, deren Salze ja in der That bei der Chloralkali-Elektrolyse entstehen. Denn es hat sich erstens gezeigt, dass die Säure durch glattes Platin längere Zeit kaum verändert wird, während sie einmal durch platiniertes Platin katalytisch zersetzt, und anderseits, wie bekannt durch gleichzeitige Gegenwart von *H*- und *Cl*-Ionen sofort vernichtet

1) E. Müller, Zeitschr. f. anorg. Chem. **22**, 89.

2) Lorenz, diese Zeitschr. **6**, 437ff; Foerster und Müller, a. a. O.

wird, während sie bei alleinigem Vorherrschen jedes einzelnen der genannten Ionen längere Zeit beständig ist.

Es wird daher in folgendem zur Prüfung dieser Vermutung sich darum handeln, festzustellen, welches Potential der unterchlorigen Säure zukommt, wenn ihre Konzentration und die Zusammensetzung des Elektrolyten in bestimmter Weise geändert wird.

C. Potentialmessungen.

1. Wahl des Elektrolyten.

Einer gewissen Schwierigkeit begegnet man bei der Wahl eines für die Potentialmessungen der unterchlorigen Säure geeigneten Elektrolyten. Es ist in neuerer Zeit[1]) des öfteren mit Recht darauf hingewiesen worden, dass bei der Messung der Potentiale von Reduktions- und Oxydationsmitteln sich nur dann gut definierte und konstante Werte finden lassen, wenn man den Elektrolyten so wählt, dass diejenigen Ionen in bestimmter und bekannter Konzentration vorhanden sind, welche bei der elektromotorischen Bethätigung der zu untersuchenden Verbindung entstehen.

Für die unterchlorige Säure konnten in dieser Hinsicht zwei Möglichkeiten in Betracht kommen, die in der Gleichung 1 und 2 ihren Ausdruck finden.

$$1.\quad HClO = H^{\cdot} + Cl' + O'' + 2\oplus$$
$$2.\quad HClO = OH' + Cl' + 2\oplus$$

In Gleichung 1 ist $H^{\cdot} + O'' = OH'$, so dass sie mit Gleichung 2 identisch wird.

Es gilt hiernach, einen Elektrolyten zu wählen, der *OH*- und *Cl*-Ionen in bekannter Konzentration enthält. Da es sich aber darum handelt, die Potentiale von Lösungen zu messen, in denen unzweifelhaft freie unterchlorige Säure verschiedener und bekannter Konzentration enthalten ist, so sind alkalische Lösungen einerseits ausgeschlossen, solange der Grad der Hydrolyse der unterchlorigsauren Salze nicht bekannt ist. Die Verwendung von Säuren hindert anderseits daran, den Elektrolyten so zu wählen, dass für alle Konzentrationen der *HClO* eine bestimmte *Cl'*-Konzentration herrscht. Denn die gleichzeitige Anwesenheit von *H*- und *Cl*-Ionen

1) Le Blanc, Lehrb., 2. Aufl., 208; Peters, diese Zeitschr. **4**, 534.

lässt $HClO$ in höherer Konzentration nicht bestehen.

Trotzdem wurden die folgenden Messungen ausgeführt, indem als Elektrolyt n. H_2SO_4 diente, wo die Konzentration der OH-Ionen konstant ist. Dieser wurden Lösungen reiner $HClO$ zugesetzt, und es wurde auch die Konzentration der Cl-Ionen als konstant angenommen[1]). Die Potentiale der $HClO$ wurde gegen eine Wasserstoff-Elektrode gemessen. Für diese wurde 2 n. H_2SO_4 mit dem gleichen Volumen Wasser, für die $HClO$-Elektrode dieselbe Schwefelsäure mit dem gleichen Volumen einer Lösung von $HClO$ verschiedener Konzentration verdünnt, so dass also in beiden die Konzentration der H-, resp, OH-Ionen die gleiche war. Denn es kann auf Grund der von Jakowkin[2]) ausgeführten Messungen der Leitfähigkeit der $HClO$ angenommen werden, dass durch das Zumischen der $HClO$ die Konzentration der H-, resp. OH-Ionen in der Schwefelsäure sich praktisch nicht ändert.

In dieser Weise gelang es, wie die folgenden Versuche zeigen, Werte zu erhalten, die längere Zeit einigermaassen bekannt sind.

2. Herstellung der Lösungen der $HClO$.

Die unterchlorige Säure wurde nach Balard hergestellt, indem Chlor in eine wässerige Suspension von gelbem Quecksilberoxyd eingeleitet und die entstandene Lösung nach dem Filtrieren in eine gekühlte Vorlage destilliert wurde. Die Lösungen verschiedener Konzentration der Säure wurden durch Verdünnen einer Ausgangslösung mit Wasser hergestellt. Da letztere nie ganz frei von Chlor ist, wurde durch die für die Messung bestimmte, mit dem gleichen Volumen 2 n. H_2SO_4 versetzte Lösung, um das Chlor zu verjagen, während 10 Minuten Luft geblasen.

3. Apparat und Messmethode.

Die Messung der E. K. $H_2 \mid H_2SO_4 \mid HClO$ geschah nach der Poggendorfschen Kompensationsmethode; als Nullinstrument diente ein Kapillarelektrometer. Zur Kompensation wurde ein Akkumulator verwandt, dessen E. K. vor jeder Messung mit einem Westonelement bestimmt wurde.

Der zur Messung dienende Apparat findet sich in Fig. 152 schematisch wiedergegeben.

A, die Wasserstoff-Elektrode, bestand aus einem schmalen länglichen Glasgefäss, das zur Hälfte mit n. H_2SO_4 gefüllt und durch einen Gummistopfen verschliessbar war. Durch letzteren waren luftdicht geführt ein Gaszuleitungs- und -ableitungsrohr (letzteres mit Wasserverschluss, in der Figur nicht gezeichnet), der in Glas eingeschmolzene Zuleitungsdraht (Platin) zur Elektrode und der Verbindungsheber. Die Elektrode selbst bildete ein grosses, platiniertes, aufgerolltes Platinblech, nur zur einen Hälfte in den Elektrolyten tauchend. Der Verbindungsheber war gefüllt mit einer gelatinierten Lösung

Fig. 152.

von n. K_2SO_4. Der aus Zink und verdünntem H_2SO_4 entwickelte Wasserstoff wurde zunächst mit Permanganatlösung, dann mit der gleichen Flüssigkeit, welche sich in der Normalelektrode befand, gewaschen.

B, ein Glasbecher, der halb so gross war wie A, diente zur Aufnahme der $HClO$-Lösungen, deren Potential gemessen werden sollte. Es wurden 30 ccm verwandt. Durch den Gummistopfen, welcher denselben verschloss, war die in Glas eingeschlossene Zuleitung (Platin) und ein Kapillarrohr geführt, welch letzteres in den Elektrolyten tauchte und ausserhalb zweimal rechtwinklig umgebogen war. Setzte man den Gummistopfen in den Hals von B ein, so trat die Flüssigkeit von B durch die Kapillare nach C über.

Die Elektrode bestand hier nur in einem Falle aus platiniertem, sonst aus glattem Platin. Diesbezügliche Angaben finden sich bei den Messungen. Besondere Vorsicht wurde ver-

1) Die Konzentration der Cl-Ionen in den Lösungen von H_2SO_4 und $HClO$ variabler Konzentration kann man nicht gleich Null setzen. Sie wird einen endlichen Wert haben müssen und ist gleich der des zur Verdünnung benutzten Wassers angenommen.

2) Zeitschr. f. phys. Chem. **29**, 631.

wandt, damit die Flüssigkeit in *B* den Gummistopfen nicht berührte.

C, ein Verbindungsgefäss.

A, *B* und *C* waren stets mit Säure gleicher Konzentration gefüllt, nur dass in *B* sich ausserdem noch $HClO$ befand.

Der beschriebene Apparat war nebst Waschflaschen in einem Ostwaldschen Thermostaten, der konstant auf 20° C. erhalten wurde, angebracht. Die Verbindung von *A* und *C* durch einen Gelatineheber erwies sich nötig, weil schon die minimalste Menge unterchloriger Säure, welche an die Wasserstoff-Elektrode gelangte, deren Potential erheblich beeinflusste. Dies wurde durch den Gelatineheber völlig vermieden.

Die Konstanz der Wasserstoff-Elektrode wurde des öfteren durch Vergleich mit einer Dezinormalelektrode $Hg \mid Hg_2Cl_2$ $^1/_{10}$ n. KCl kontrolliert.

4. Messungen.

Bei den folgenden Angaben der Konzentrationen ist unter n. H_2SO_4 eine äquivalent normale Säure verstanden. Die Konzentration der $HClO$ ist ebenfalls in Normalitäten angegeben, und zwar in Bezug auf Aequivalente aktiven Hypochloritsauerstoffs.

Letzterer wurde in der, zur Herstellung verdünnter Lösungen benutzten Ausgangslösung nach Pennot bestimmt. Will man demnach die Molekular-Konzentration an $HClO$ wissen, so sind die Angaben durch 2 zu dividieren.

Versuch I.

Platiniertes Platin | H_2 — n. H_2SO_4 — n. $H_2SO_4 + HClO$ | Platiniertes Platin

Titer der Lösung in *B* 1 ccm = ccm $^1/_{10}$ As_2O_3	Normalität in Bezug auf Hypochlorit *O*	Zeit nach Beginn des Einfüllens	E. K.
10,3	etwa $^1/_1$	0	—
—	—	10	1,5932
—	—	20	1,5916
—	—	60	1,5905
—	—	90	1,5900
7,9	—	100	—

Wie man sieht, war während der Dauer des Versuches die Konzentration des $HClO$ nicht unwesentlich herabgegangen. Der Grund hierfür wurde dem Auge sichtbar, wenn man die in Berührung mit dem platinierten Platin befindliche schwefelsaure Lösung von $HClO$ beobachtete. Man konnte bemerken, wie an dem Platin Glasbläschen emporstiegen, und ausserdem roch die Lösung stark nach Chlor. Es wird also, wie bekannt, die $HClO$ durch platiniertes Platin katalytisch zersetzt.

Die in Versuch II gewonnenen Resultate zeigen diese Zersetzung noch deutlicher. In drei gleich grosse Wägegläschen mit eingeschliffenem Glasstöpsel wurden hier je 5 ccm ein und derselben Lösung von $HClO$ gefüllt, die in Bezug auf H_2SO_4 normal war. In das erste Gefäss kam ein kleines platiniertes Platinblech, in das zweite ein gleich grosses glattes, in das dritte kein Platin. Alle drei wurden im Dunkeln bei Zimmertemperatur stehen gelassen.

Versuch II.

	Titer der Lösungen 1 ccm = ccm $^1/_{10}$ n. As_2O_3	ccm $^1/_{10}$ n. Thiosulfat
Zu Beginn	10,27	10,50
Nach 16 Stunden . .	—	—
Nr. des Gläschens		
1. mit platiniertem *Pt*	0,25	2,25
2. „ glattem *Pt* . .	9,54	9,65
3. ohne *Pt*	9,64	—

In Gefäss Nr. 1 starker Chlorgeruch.

Die Titration nach 16 Stunden wurde vorgenommen, nachdem 10 Minuten Luft durch die Lösung geblasen war. Die Bestimmung des Gesamtsauerstoffs geschah mit einer Probe in der von Foerster und Jorre[1]) angegebenen Weise.

Diese Daten zeigen, dass durch das platinierte Platin in Gefäss 1 die $HClO$ in der Weise katalytisch zersetzt wird, dass unter Verlust an aktivem Sauerstoff durch Entweichen von Sauerstoff und Chlor Chlorsäure gebildet wird[2]). Es wurde diese Erscheinung nicht weiter verfolgt; sie gab nur dazu die Veranlassung, zu den weiteren Messungen glattes Platin als Elektrode zu verwenden, da an ihm, wie Nr. 2 des Versuchs II lehrt, die $HClO$ als genügend beständig erachtet werden kann.

Bevor zu einer Besprechung der mitgeteilten Resultate übergegangen wird, werden im Anschluss

1) Journ. f. prakt. Chem. 59, 53 ff., 1899.

2) Foerster und Müller, a. a. O.

Versuch III.

Platiniertes Platin | H_2 | n. H_2SO_4 — n. H_2SO_4 | $HClO$ | glattes Platin

Temperatur 20° C.

	Titer der Lösung in B 1 ccm = ccm $^1/_{10}$ As_2O_3	Normalität in Bezug auf Hypochlorit O	Zeit nach Beginn des Einfüllens Minuten	E. K.
(1)	9,85	etwa $^1/_1$ n.	10	1,5922
	—	—	30	1,5935
	—	—	50	1,5942
(2)	2,85	etwa 0,3 n.	10	1,5934
	—	—	20	1,5931
	—	—	40	1,5951
(3)	1,20	etwa 0,1 n.	10	1,5851
	—	—	30	1,5871
	—	—	58	1,5878
(4)	—	etwa 0,01 n.	10	1,5754
	—	—	20	1,5770
	—	—	35	1,5770
(5)	—	etwa 0,001 n.	10	1,4853
	—	—	20	1,4869
	—	—	37	1,4731
	—	—	49	1,4703
	—	—	59	1,4706
	—	—	72	1,4650
(6)	—	0,001 n.	10	1,4903
	—	—	20	1,4935
	—	—	30	1,4955
	—	—	40	1,4955
(7)	—	0,0001 n.	10	1,1031
	—	—	20	1,1192
	—	—	30	1,1270
	—	—	45	1,1334
	—	—	50	1,1361
	—	—	65	1,1367
	—	—	75	1,1380
(8)	—	0,00001 n.	10	0,9487
	—	—	20	0,9631
	—	—	30	0,9643
	—	—	40	0,9665
(9)	—	0,000001 n.	40	9,9246 konstant.

Versuch IV.

Platiniertes Platin | H_2 | n. H_2SO_4 | Platin frisch ausgeglüht

Temperatur 20° C.

—	0,9024 Volt	—	—

Versuch V.

Platiniertes Platin | H_2 | $^1/_{10}$ n. H_2SO_4 — $^1/_{10}$ n. H_2SO_4 | $HClO$ | glattes Platin

Temperatur 20° C.

Titer der Lösung in B 1 ccm = ccm $^1/_{10}$ As_2O_3	Normalität in Bezug auf Hypochlorit O	Zeit nach dem Einfüllen Minuten	E. K.
2,9	etwa 0,3	10	1,5901
—	—	30	1,5944
—	—	70	1,5962

Versuch VI.

Platiniertes Platin | H_2 | n. H_2SO_4 — n. H_2SO_4 | $HClO$ | glattes Platin

Temperatur 0° C.

9,85	etwa $^1/_1$ n.	10	1,6139
—	—	25	1,6173
—	—	40	1,6148
—	0,001	15	1,5160
—	—	30	1,5160

hieran die Messungen mitgeteilt, welche mit Ketten: Platiniertes Pt | H_2 — n. $NaOH$ — $NaClO$ | glattes Pt ausgeführt wurden. Die Lösung der Wasserstoff-Elektrode war in diesem Falle normale Natronlauge, ebenso war die Lösung, welche die Messelektrode umgab, normal in Bezug auf diese. Ein bestimmter Gehalt an Hypochloritsauerstoff wurde ihr in der Weise gegeben, dass eine chlorfreie Natronlauge bekannten Titers mit einer Lösung unterchloriger Säure in den berechneten Mengenverhältnissen vermischt wurde. Dabei ist natürlich in Betracht gezogen, dass die Lösung der $HClO$ einen Teil dieser Natronlauge neutralysiert, der gefunden wird, wenn man die $HClO$ nach Zerstören durch neutralisiertes Wasserstoffsuperoxyd mit $^1/_{10}$ n. $NaOH$ titriert[1]).

Auch die an der Chlorsäure vorgenommenen Messungen sollen im Anschluss an die der unterchlorigen Säure schon hier mitgeteilt werden. Die Lösungen der letzteren zeigen nämlich in der Regel einen um ein ganz Geringes höheren Gesamt-Sauerstoffgehalt, als dem Hypochloritsauerstoff entspricht, ein Zeichen, dass spurenweise Chlorsäure gegenwärtig ist. Inwiefern deren Anwesenheit auf das Potential der unterchlorigen Säure von Einfluss sein kann, musste deshalb festgestellt werden.

1) Foerster und Jorre, l. c.

Versuch VII.

Platiniertes Platin | H_2 | n. $NaOH$ — n. $NaOH$ | $NaClO$ | glattes Platin

Temperatur 21,0° C.

	Titer der Lösung in B	Normalität in Bezug auf Hypochlorit O	Zeit nach dem Einfüllen Minuten	E. K.
(1)	1 ccm = 10 ccm $^1/_{10}$ H_2SO_4	etwa $^1/_1$ n.	10	1,4814
	1 ccm = 8,65 ccm $^1/_{10}$ As_2O_3	—	25	1,4858
(2)	1 ccm = 2,4 ccm $^1/_{10}$ As_2O_3	0,24 n.	10	1,4700
		—	30	1,4700
		—	55	1,4681
(3)		0,01 n.	50	1,3021
(4)	1 ccm = 10 ccm $^1/_{10}$ H_2SO_4	0,43	10	1,4619
	1 ccm = 4,3 ccm $^1/_{10}$ As_2O_3	—	20	1,4716
	—	—	30	1,4760
	—	—	40	1,4760

sinkt beim Bewegen auf 1,4350

Versuch VIII.

Platiniertes Platin | H_2 | n. $NaOH$ — $NaOH$ | $NaClO$ | glattes Platin

Temperatur 0° C.

Titer der Lösung in B	Normalität	Zeit	E. K.
1 ccm = 10 ccm $^1/_{10}$ H_2SO_4	0,43	30	1,4669

sinkt beim heftigen Bewegen auf 1,412 und noch tiefer, um dann schnell wieder anzusteigen.

Die Chlorsäure wurde dargestellt durch Vermischen einer Lösung von Baryumchlorat mit der zur Fällung des Baryums nötigen Menge Schwefelsäure. Nachdem das Baryumsulfat sich zu Boden gesetzt hatte, wurde abgehebert und die klare Lösung auf dem Wasserbade bei einer 35° C. nicht übersteigenden Temperatur in einer Krystallisierschale eingedampft. Die Konzentration wurde in der Weise beschleunigt, dass ein den Rand überragender grosser Trichter knapp über der Krystallisierschale angebracht und dessen Stiel mit einer Wasserstrahl-Luftpumpe in Verbindung gesetzt wurde. In zwei Tagen und zwei Nächten entstand so eine Säure, von der 1 ccm 58,95 ccm $^1/_{10}$ n. $NaOH$ und 354,2 ccm $^1/_{10}$ n. Thiosulfat entsprach. Die Einengung wurde nun nicht weiter fortgesetzt, da die Säure gelblich aussah. Durch einen 10 Minuten lang hindurchgeblasenen Luftstrom wurde sie wieder farblos. Bei der Angabe der Konzentration in den folgenden Versuchen sind zwei Rubriken gemacht. 1. Säureäquivalenz, die durch Titration mit $^1/_{10}$ n. $NaOH$ ermittelt, und 2. Aequivalenz in Bezug auf aktiven Sauerstoff, die durch Titration mit $^1/_{10}$ n. Thiosulfat nach Destillation mit HCl bestimmt wurde [1]). Für die Herstellung der Mischung zwecks Erzielung einer bestimmten H-Konzentration wurden sowohl für die H_2SO_4 als auch für die $HClO_3$ die titrierbaren Wasserstoff-Ionen als maassgebend angesehen.

Die konzentrierten Lösungen, sechsfach und einfach normale $HClO_3$, wurden ohne Schwefelsäure verwandt, und in die Wasserstoff-Elektrode kam entsprechend sechsfach und einfach

Versuch IX.

Platiniertes Platin | H_2 | H_2SO_4 | $HClO_3$ | glattes Platin

Temperatur 23° C.

	Wasserstoffelektrode	Chlorsäure-Elektrode: Säureäquivalenz Gesamt	Säureäquivalenz $HClO_3$	Aequivalenz in Bezug auf aktiven Sauerstoff	Zeit nach dem Einfüllen	E. K.
(1)	6 n. H_2SO_4	6 n.	6 n.	36 n.	40 Min.	1,4994
	—	—	—	—	80 „	1,4907
	—	—	—	—	250 „	1,5335
	—	—	—	—	280 „	1,5335
(2)	1 n. H_2SO_4	1 n.	1 n.	6 n.	30 Min.	1,3069
	—	—	—	—	110 „	1,3376
	—	—	—	—	17 Std.	1,3842
	—	—	—	—	18 „	1,3826
(3)	1 n. H_2SO_4	1 n.	$^1/_{10}$ n.	$^6/_{10}$ n.	35 Min.	1,1582
	—	—	—	—	65 „	1,1661
	—	—	—	—	85 „	1,1668
(4)	1 n. H_2SO_4	1 n.	$^1/_{100}$ n.	$^6/_{100}$ n.	5 Min.	1,0381
	—	—	—	—	25 „	1,0610
	—	—	—	—	35 „	1,0658
	—	—	—	—	45 „	1,0638
(5)	1 n. H_2SO_4	1 n.	$^1/_{1000}$ n.	$^6/_{1000}$ n.	5 Min.	0,7894
	—	—	—	—	15 „	0,7511
	—	—	—	—	25 „	0,7301
	—	—	—	—	30 „	0,7256

1) Foerster und Jorre l. c.

normale H_2SO_4. Für die verdünnten Lösungen enthielt die Wasserstoff-Elektrode stets n. H_2SO_4, während die Chlorsäure-Elektrode ein Gemisch von H_2SO_4 und $HClO_3$ enthielt, das in Summa jedoch ebenfalls normal in Bezug auf titrierbare Wasserstoff-Ionen war.

Schliesslich ist noch eine Messung angefügt, welche zu dem Ende angestellt wurde, um zu erfahren, welches Potential das Chlor in einer damit gesättigten n. H_2SO_4 zeigt. Der Apparat, dessen ich mich zur Messung dieses Wertes bediente, findet sich in der Zeitschr. f. physik. Chemie [1]).

Versuch X.

Platiniertes Platin | H_2 | n. HCl — n. H_2SO_4 | Cl_2 | glattes Platin

Temperatur 25° C.

Zeit nach Beginn des Chlor-einleitens	E. K.
4 Std.	1,5018
21 „	1,5026
22 „	1,5026

D. Besprechung der Potentialmessungen.

Was die Konstanz der Potentiale anbelangt, so ist dieselbe in Anbetracht der Zersetzlichkeit der Säuren hinreichend zu nennen. Die Resultate sind in Fig. 153 in ein Koordinatensystem eingetragen; hierzu wurden immer die letzten Zahlen einer Messungsreihe benutzt. Dies kann ohne Bedenken geschehen, da die Differenzen zwischen den einzelnen Werten in den Kurven kaum zum Ausdruck kommen, das allgemeine Bild also jedenfalls nicht gestört wird, wenn man einen anderen der gefundenen Werte einsetzt.

Als Abscissen sind die Potentiale, gemessen gegen H_2 einer Lösung gleicher H-Ionenkonzentration als Nullpunkt eingezeichnet, als Ordinaten die Anzahl Liter, die ein Aequivalent aktiven Sauerstoffs enthalten, und zwar in logarithmischer Progression.

1. Die Kurve für die Chlorsäure.

Zunächst sieht man aus einem Vergleich der Kurven I und III, dass die Chlorsäure, wie zu erwarten, selbst in sehr starken Konzentrationen sich in ihren Potentialwerten weit unter denen der unterchlorigen Säure geringerer Konzentration hält, und somit kann man sagen, dass die geringe Menge Chlorsäure, welche sich in den Lösungen der $HClO$ befindet, das Potential der letzteren nicht beeinflussen können.

Der Verlauf der Kurve I, welche die Abhängigkeit des Potentials der Chlorsäure von ihrer Konzentration zu erkennen giebt, stellt an sich eine gerade Linie dar. Nimmt man an, dass die elektromotorische Bethätigung der Chlorsäure nach

(3) $HClO_3 + 2H_2O + 6\ominus = Cl' + 5OH'$

erfolgt, so ist ihr Potential gegeben durch

(4) $$\frac{RT}{6}\ln\frac{c_{HClO_3}\cdot c^2_{H_2O}}{c_{Cl'}\times c^5_{OH'}}.$$

Fig. 153.

$c_{Cl'}$, $c_{OH'}$ und c_{H_2O} können als konstant angesehen werden, so dass das Potential der $HClO_3$ proportional dem Logarithmus ihrer Konzentration wachsen sollte, wie es denn auch durch den Verlauf der Kurve I bestätigt wird.

2. Die Kurve für die unterchlorige Säure.

Die Kurve III stellt die Abhängigkeit der Potentialwerte der $HClO$ von ihrer Konzentration dar. Sie zerfällt in drei Teile. Unterhalb 1 Volt biegt sie nach unten um, zwischen 1 und 1,5 Volt ist sie eine fast gerade Linie, oberhalb 1,5 Volt biegt sie nach oben um.

a) Das linksseitige Umbiegen unterhalb 1 Volt erklärt sich wahrscheinlich dadurch, dass man bei den weitgehendsten Verdünnungen der $HClO$

[1]) E. Müller, **40**, 158.

nicht mehr das Potential dieser Säure misst, sondern dasjenige, welches der in jeder Flüssigkeit gelöste Sauerstoff dem Platinblech aufzwingt. Ein frisch ausgeglühtes, glattes Platinblech zeigte bei einer Messung in der gleichen Säure ohne Gegenwart von $HClO$ ein Potential von 0,9024 Volt (Versuch IV). Dieses liegt nun allerdings noch etwas tiefer, als die niedrigsten bei Gegenwart sehr geringer Mengen $HClO$ gefundenen. Doch ist zu bedenken, dass das Potential eines Platinbleches, je nach seiner Vorgeschichte und je nach dem Gehalte der Lösung an Sauerstoff ein verschiedenes ist.

b) Das gerade Stück der Kurve zwischen 1 und 1,5 Volt zeigt an, dass für die zugehörigen Konzentrationen das Potential der $HClO$ proportional dem Logarithmus der Konzentration ansteigt.

Dies entspricht der oben ausgesprochenen Vermutung, dass die elektromotorische Bethätigung der $HClO$ für die diesem Stück entsprechenden Konzentrationen nach

(2) $$HClO = OH' + Cl' + 2\oplus$$

erfolgt, wonach das Potential durch

(5) $$\frac{RT}{2}\ln\frac{c_{HClO}}{c_{Cl'}\cdot c_{OH'}}$$

gegeben ist, und bei konstanter Cl'- und OH'-Konzentration durch

(5a) $$\frac{RT}{2}\ln c_{HClO}.$$

c) Das rechtsseitige Umbiegen der Kurve oberhalb 1,5 Volt weist darauf hin, dass für höhere Konzentrationen der $HClO$ der Vorgang, der das Potential bestimmt, nicht mehr durch 2 gegeben sein kann, denn sonst müsste das Potential nach 5a weiter mit dem Logarithmus der $HClO$-Konzentration wachsen, die Kurve also oberhalb 1,5 Volt die geradlinige Verlängerung des Stückes zwischen 1 und 1,5 Volt sein. Dass es sich für diese höheren Konzentrationen der $HClO$ um einen anderen Vorgang handeln muss, lehrt die folgende Betrachtung. Die auch am glatten Platin stattfindende Katalyse der $HClO$ als auch die geringste, unter Reduktion der $HClO$ erfolgende elektromotorische Bethätigung nach 2 führt dazu, dass Cl-Ionen entstehen, die nach

(6) $$Cl' + HClO = Cl_2 + OH'$$

freies Chlor geben; addiert man

(2) $$HClO = Cl' + OH' + 2\oplus,$$

so erhält man

(7) $$2HClO = Cl_2 + 2OH' + 2\oplus$$

als denjenigen Vorgang, welcher das Potential bestimmt. Das letztere wird dann ausgedrückt durch

(8) $$\frac{RT}{2}\ln\frac{c^2_{HClO}}{c_{Cl_2}\cdot c^2_{OH'}}.$$

oder bei konstanter OH-Ionenkonzentration durch

(8a) $$\frac{RT}{2}\ln\frac{c^2_{HClO}}{c_{Cl_2}}$$

Es ist bekannt, dass in sehr verdünnten Chlorlösungen sämtliches Chlor hydrolysiert, also als $HClO$ vorhanden ist. In Unterchlorigsäurelösungen solcher Konzentration kann bei der Katalyse oder elektrischen Bethätigung kein freies Chlor entstehen. Denn gesetzt, das wäre der Fall, so würde das entstehende Chlor neuerdings hydrolysiert werden, was einem perpetuum mobile gleichkäme.

Das Potential der $HClO$ solcher Konzentrationen wird mithin gegeben sein durch

(5) $$\frac{RT}{2}\ln\frac{c_{HClO}}{c_{OH'}\cdot c_{Cl'}}$$

und bei konstanter OH-Ionenkonzentration proportional dem Logarithmus der $HClO$-Konzentration wachsen, während das Potential für höhere Konzentrationen nach 8a abhängig ist von dem Verhältnis der Konzentration der $HClO$ zu der des Chlors. Die Katalyse am Platin wirkt nun in konzentrierten Lösungen, von denen hier die Rede ist, dahin, die $HClO$ zu Gunsten des Chlors zu vermindern und ein Verhältnis zwischen beiden herzustellen, welches dem Gleichgewicht entspricht. Deshalb können auch die Potentiale, die konzentrierte Lösungen der $HClO$ einem Platinblech zu erteilen vermögen, nicht wesentlich über dem Sättigungspotential des Chlors liegen. Dieses bestätigt der Verlauf der Kurve für konzentrierte Unterchlorigsäurelösungen. Die punktiert gezeichnete Ordinate bei 1,51 Volt stellt das Potential der mit Chlor gesättigten n. H_2SO_4 vor.

Aus der Formel

(8) $$\frac{RT}{2}\ln\frac{c^2_{HClO}}{c_{Cl_2}\cdot c^2_{OH'}}$$

folgt, dass eine Kette $H_2 - HClO$ für ein und dieselbe Konzentration der $HClO$ in allen Lösungen, wie eine Wasserstoff-Sauerstoffkette, den gleichen Wert behalten muss, solange nicht, z. B. in n. Salzsäure, die $HClO$ zerstört

wird. Dass dies der Fall ist, zeigt ein Vergleich der folgenden zwei Messungen, bei denen Schwefelsäure verschiedener Konzentration als Elektrolyt diente.

H_2 | n. H_2SO_4 | $HClO$ = 1,5951 Volt (Versuch III, 2),

H_2 | 1/10 n. H_2SO_4 | $HClO$ = 1,5962 Volt (Versuch V).

Der Temperaturkoëffizient der Kette $H_2|HClO$ berechnet sich nach Versuch III und VI für 1/1 n. $HClO$ zu —0,00103 Volt, für 1/1000 n. $HClO$ zu —0,00107 Volt. Er ist mithin negativ und von dem durch Akunoff[1]) für die Chlorknallgaskette zu 0,0008066 Volt ermittelten nicht sehr verschieden.

3. Die Kurve für Hypochlorit.

In den Formeln

$$(5)\ \frac{RT}{2}\ln\frac{c_{HClO}}{c_{OH'}\cdot c_{Cl'}},\ \text{resp.}\ (8)\ \frac{RT}{2}\ln\frac{c^2_{HClO}}{c_{Cl_2}\cdot c^2_{OH}}$$

ist bisher unter c_{HClO} die Konzentration der $HClO$ schlechthin verstanden worden. In einer Lösung von unterchloriger Säure sind aber sowohl undissociierte Moleküle als auch ClO-Ionen enthalten. Der Betrag der letzteren ist ausserordentlich klein, doch steht von vornherein nicht fest, welche der beiden Molekülgattungen in den Zähler hinter dem Log. in 5 und 8 einzusetzen ist. Würde es sich um die ClO-Ionen handeln, so würde folgender Vorgang potentialbestimmend sein.

$$(9)\quad ClO' + H_2O = Cl' + 2\,OH' + 2\oplus.$$

Hierfür gelten

$$(10)\quad \frac{RT}{2}\ln\frac{c_{ClO'}}{c_{Cl'}\cdot c^2_{OH'}}$$

Bei konstanter OH- und Cl-Ionenkonzentration muss dann das Potential proportional dem Log. der ClO-Ionenkonzentration wachsen. Dass aber nicht die Konzentration der ClO-Ionen potentialbestimmend sein kann, geht daraus hervor, dass die E. K. der Kette

H_2 | Hypochloritsauerstoff

für eine gleiche Konzentration des Gesamthypochloritsauerstoffs in alkalischen Lösungen kleiner ist, als in sauren, obgleich in ersteren unzweifelhaft die Konzentration der ClO-Ionen grösser ist als in letzteren. Dies erweist gleichzeitig, dass auch die Gesamtkonzentration des Hypochloritsauerstoffes nicht in die Gleichung für c_{HClO} einzusetzen ist, in Uebereinstimmung mit dem Verlauf der Kurve II, die in diesem Falle eine gerade Linie sein müsste.

Es ist nach alledem wahrscheinlich, dass es sich um die freie, undissociierte unterchlorige Säure handelt, die elektromotorisch zur Wirksamkeit gelangt.

Kurve II und III stellen die Abhängigkeit der Potentialwerte von der Konzentration an Gesamthypochloritsauerstoff dar. Eine in Bezug auf diesen normale Lösung zeigt in n.-alkalischen Lösungen ein gleiches Potential wie eine 1/1000-normale in n.-saurer. Da die alkalischen Lösungen nicht durch Einleiten von Chlor in Natronlauge, sondern durch Eintragen von $HClO$ in $NaOH$, die aus metallischem Natrium und Wasser hergestellt wurde, bereitet waren, so konnte eine eventuelle Verschiedenheit der Cl-Ionenkonzentration in der alkalischen und sauren Lösung nicht Ursache hierfür sein.

Für die Ansicht, dass auch in alkalischen Lösungen nicht die ClO-Ionen, sondern die infolge der Hydrolyse vorhandene undissociierte $HClO$ elektromotorisch wirksam ist, spricht weiter der Umstand, dass im Gegensatz zur sauren Lösung die Kette H_2 | Hypochloritsauerstoff in alkalischer Lösung einen positiven Temperaturkoëffizienten hat (Versuch VII und VIII). Dieser erklärt sich dann so. Durch Temperatursteigerung sinkt die E. K. der Kette H_2 | $HClO$ bestimmter Konzentration, wie die Versuche III und VI zeigen. Gleichzeitig aber steigt die Hydrolyse und somit die Konzentration der $HClO$, welches eine Steigerung der E. K. bewirkt. Wenn letzterer Einfluss den ersteren überwiegt, dann muss in Summa mit steigender Temperatur die E. K. wachsen.

Man könnte versucht sein, unter Zugrundelegung dieser Annahme den Grad der Hydrolyse zu berechnen, indem man z. B. von einem Punkte der Kurve II (Fig. 153) eine Senkrechte auf die Abscissenaxe fällt. Dann würde für die dem Punkte auf II entsprechenden Konzentrationen des Hypochlorits die Konzentration der durch Hydrolyse vorhandenen freien unterchlorigen durch den Schnittpunkt der Senkrechten mit III gefunden werden. Jedoch kann man dem so ermittelten Grade der Hydrolyse kein Vertrauen schenken,

1) Akunoff, diese Zeitschr. 7, 355; E. Müller, ebenda 7, 750.

weil die Potentiale in alkalischen Lösungen insofern unsicher sind, als dieselben beim Bewegen des glatten Platinbleches, wie schon bei den betreffenden Versuchen angeführt ist, sehr stark fallen.

Diese Schwankungen des Potentials mit dem Bewegen der Elektrode sind höchst wahrscheinlich begründet in der katalytischen Einwirkung des Platins auf die Lösung. Dadurch kann die letztere an der Elektrode eine von der Gesamtlösung verschiedene Zusammensetzung erhalten.

Was das glatte Platin anlangt, so ändert sich beim Bewegen das Potential, weil hierdurch der Unterschied der Lösung an der Elektrode und der des gesamten Elektrolyten ausgeglichen wird. Der am ruhenden Platin durch ein höheres Potential gekennzeichnete stationäre Zustand wird durch die Katalyse herbeigeführt, und da diese am glatten Platin eine geringe Geschwindigkeit besitzt, bedarf es zur Herstellung dieses Zustandes einer messbaren Zeit.

Beim platinierten Platin ändert sich das Potential beim Bewegen scheinbar nicht, wenigstens ist eine Aenderung nicht zu messen. Dies kommt daher, dass hier einmal, wahrscheinlich wegen der schwammigen Natur der Elektrode, ein Ausgleich der sie bespülenden Lösung mit der Gesamtlösung erschwert, und weiter die Geschwindigkeit der Katalyse eine bedeutend grössere ist, so dass der durch sie bedingte stationäre Zustand sich in unmessbar kurzer Zeit einstellt. Die aus den Messungen gezogene Folgerung, dass selbst in stark alkalischen Lösungen die Hydrolyse ein Vorhandensein freier $HClO$ bedingt, deren Konzentration durch Temperaturerhöhung steigt, bekräftigt die Ansicht von Foerster[1]), wonach die Umwandlung auch alkalischer Hypochloritlösungen (besonders in der Wärme) in Chlorat, nach der von Foerster und Jorre[2]) aufgestellten Gleichung

$$(11) \quad NaClO + 2\,HClO = NaClO_3 + 2\,HCl$$

sich vollziehen soll.

4. Gemischte Lösungen von $HClO$ und $NaClO$.

Das Potential der $HClO$ fanden wir gegeben durch

1) Journ. f. prakt. Chemie 63.

2) l. c.

$$(5) \quad \frac{RT}{2} \ln \frac{c_{HClO}}{c_{OH'} \cdot c_{Cl'}}, \text{ resp. } (8) \quad \frac{RT}{2} \ln \frac{c^2_{HClO}}{c_{Cl_2} \cdot c^2_{OH'}},$$

oder, wenn man

$$c_{OH'} \cdot c_{H'} = k, \quad c_{OH'} = \frac{k}{c_{H'}}$$

setzt, durch

$$(12) \quad \frac{RT}{2} \ln \frac{c_{HClO} \cdot c_{H'}}{k \cdot c_{Cl'}}, \text{ resp. } \frac{RT}{2} \ln \frac{c^2_{HClO} \cdot c^2_{H'}}{c_{Cl_2} \cdot k^2}.$$

Die Konzentration der H- und ClO-Ionen in einer Lösung von $HClO$ ist eine sehr geringe. Wenn man daher zu unterchloriger Säure eines ihrer Salze setzt, das bekanntlich im Verhältnis zu ihr viel ClO-Ionen enthält, so muss die Konzentration der H-Ionen abnehmen, weil nach dem Massenwirkungsgesetz

$$(13) \quad \frac{c_{H'} \cdot c_{ClO'}}{c_{HClO}} = \text{konstant}$$

ist.

Wenn auch dadurch die Konzentration der $HClO$ im gleichen Maasse zunimmt, so muss doch bei dem relativ starken Ueberwiegen der letzteren gegenüber den H-Ionen das Produkt im Zähler hinter den Logarithmus in 12 kleiner werden. Es muss also durch Zusatz von $NaClO$ zu $HClO$ das Potential der letzteren stark sinken.

Da weiter nach 11 die $HClO$ mit der Zeit ihre Salze oxydiert, so wird $NaClO$ in demselben Tempo vermindert, während nach

$$(14) \quad NaClO + HCl = HClO + NaCl$$

die Konzentration der gesamten $HClO$ unverändert bleiben sollte. Proportional der Geschwindigkeit, mit der sich die Reaktion 11 abspielt, steigt die Konzentration der H-Ionen, und proportional steigt auch nach 12 das Potential wieder an. Es wird sich asymptotisch dem Werte nähern, den die $HClO$ ohne Salzzusatz zeigen würde, dasselbe jedoch nicht ganz erreichen, da, wie die Titration ergiebt, mit dem Fortschreiten der Reaktion die Lösung weniger sauer wird, als sie zu Anfang war, indem Chlor entweicht.

Dieses zeitliche Ansteigen des Potentials muss um so schneller sich vollziehen, je grösser das Verhältnis $HClO : NaClO$ zu Anfang ist, da die Geschwindigkeit des in Gleichung 11 angedeuteten Vorganges proportional dem Quadrate der Konzentration der $HClO$ ist. Eine Bestätigung hierfür bringen die folgenden Versuche.

Da es bei diesen Messungen im wesentlichen darauf ankam, eine Veränderung der Potentialwerte mit der Zeit festzustellen, so wurden die

Potentialdifferenzen gegen eine Dezinormalelektrode gemessen, und sind auch diese angegeben. Die Mischungen wurden in der Weise hergestellt, dass eine Lösung von $HClO$ mit einer zur Neutralisation nicht genügenden Menge $NaOH$ versetzt wurde, wodurch ein Hinzubringen von Cl-Ionen vermieden wird.

Versuch XI.

Gemisch von $HClO$ und $NaClO$.

Titration: 1 ccm = 0,77 ccm $^1/_{10}$ n. $NaOH$,
1 „ = 6,60 „ $^1/_{10}$ n. As_2O_3.

Verhältnis des als Hypochlorit vorhandenen Sauerstoffs zu dem als unterchlorige Säure vorhandenen: 3,3 : 1.

Zeit nach Herstellung der Mischung:	Potential gegen die Normalelektrode	Titration:
10 Min.	0,7892	—
20 „	0,7932	—
196 „	0,8157	1 ccm = 3,5 ccm $^1/_{10}$ As_2O_3

Versuch XII.

Gemisch von $HClO$ und $NaClO$.

Titration: 1 ccm = 1,4 ccm $^1/_{10}$ n. $NaOH$,
1 „ = 6,7 „ $^1/_{10}$ n. As_2O_3.

Verhältnis des als Hypochlorit vorhandenen Sauerstoffs zu dem als unterchlorige Säure vorhandenen: 1,4 : 1.

Zeit nach Herstellung der Mischung:	Potential gegen die Normalelektrode	Titration:
20 Min.	0,8117	—
25 „	0,8212	—
50 „	0,8379	—
68 „	0,8546	—
80 „	0,8629	—
108 „	0,8865	—
145 „	0,9248	1 ccm = 2,9 ccm As_2O_3,
220 „	1,0219	—
1010 „	1,0425	1 ccm = 2,04 ccm As_2O_3, 1 „ = 1,01 „ $NaOH$.

Versuch XIII.

Gemisch von $NaClO$ und $HClO$.

Titration: 1 ccm = 2,09 ccm $^1/_{10}$ n. $NaOH$,
1 „ = 6,60 „ $^1/_{10}$ n. As_2O_3.

Verhältnis des als Hypochlorit vorhandenen Sauerstoffs zu dem als unterchlorige Säure vorhandenen: 0,57 : 1.

Zeit nach Herstellung der Mischung:	Potential gegen die Normalelektrode	Titration:
8 Min.	0,8391	—
20 „	0,8595	—
53 „	0,9192	—
67 „	0,9542	—
85 „	1,0249	—
100 „	1,0437	—
136 „	1,0486	—
152 „	1,0515	—
170 „	1,0539	1 ccm = 3,9 ccm $^1/_{10}$ n. As_2O_3, 1 „ = 1,92 ccm $^1/_{10}$ n. $NaOH$.

Fig. 154.

Versuch XIV.

Unterchlorige Säure.

Lösung: 2,6 ccm n. K_2SO_4,
7,4 „ Wasser,
10,0 „ $HClO$-Lösung.

Titration: 1 ccm = 2,54 ccm $^1/_{10}$ n. $NaOH$,
1 „ = 4,92 „ $^1/_{10}$ n. As_2O_3.

Zeit nach dem Einfüllen	Potential gegen die Normalelektrode	Titration:
5 Min.	1,1289	—
18 „	1,1273	—
1260 „	1,1273	1 ccm = 2,18 ccm $^1/_{10}$ n. $NaOH$, 1 „ = 3,25 „ $^1/_{10}$ n. As_2O_3.

In Fig. 154 sind die Resultate dieser Versuche graphisch wiedergegeben. Als Abscissen dienen die Zeiten, als Ordinaten die Potentiale.

E. Beziehnungen zwischen Potentialmessungen und Zersetzungsspannungen.

Die eingangs erwähnte Vermutung, die durch die voraufgehenden Messungen geprüft werden

sollte, dass der doppelte Knickpunkt in der anodischen Zersetzungsspannung von Chloridlösungen an glattem Platin und der Unterschied in den anodischen Polarisationswerten zwischen glattem und platiniertem Platin mit der katalytischen Zersetzung der $HClO$ durch das letztere in Beziehung steht, hat in vieler Beziehung Aehnlichkeit mit der Erklärung, welche Haber[1]) für den doppelten Knickpunkt giebt, den man in den Kurven der Zersetzungsspannung der Schwefelsäure bei 1,08 und 1,68 Volt beobachtet.

„Für das Gleichgewicht

(15) $$O_2 + 2\,H_2O \rightleftarrows 2\,H_2O_2$$

ist", so drückt sich Haber aus, „für eine unveränderliche Sauerstoffsättigung und eine gleichbleibende Wasserdampftension nur eine Superoxydkonzentration im Gleichgewicht möglich." „Der Knick bei 1,08 Volt entspricht einem Stromdurchgang, bei dem das Wasserstoffsuperoxyd-Gleichgewicht sich einstellt, den Knick bei 1,68 Volt hingegen kennzeichnet der Mehraufwand an freier Energie, welchen das Ausbleiben, resp. Zurücktreten der Katalyse des Superoxydes und somit die mangelhafte oder fehlende Gleichgewichtseinstellung nach 15 nötig macht. Hiermit kann die schwache, katalysierende Wirkung blanken Platins auf Wasserstoffsuperoxyd als Ursache des doppelten Knickes angesprochen werden."

Bredig[2]) hat auf der Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Aachen darauf hingewiesen, dass man die unterchlorige Säure vielleicht als ein H_2O_2 auffassen kann, in dem ein OH durch Cl ersetzt ist. In diesem Sinne könnte man die Haberschen Ueberlegungen auf das Gleichgewicht

(16) $$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HClO + HCl$$

übertragen, und der Knick bei 1,6 Volt würde speziell hier dem Stromdurchgang entsprechen, bei dem sich das chlor-unterchlorigsaure Gleichgewicht einstellt, derjenige, der um etwa 0,6 Volt höher gelegen ist, dem Mehraufwand an freier Energie, welchen das Ausbleiben, resp. Zurücktreten der Katalyse der $HClO$ und somit die mangelhafte oder fehlende Gleichgewichtseinstellung nach 16 nötig macht; der bei diesem zweiten Knickpunkt erfolgende plötzliche Stromdurchgang würde dadurch zu stande kommen, dass das unter den obwaltenden Umständen erreichbare Konzentrationsmaximum der $HClO$ überschritten wird. Am glatten Platin würde danach hier die schwache katalysierende Wirkung als Ursache des doppelten Knickes angesprochen werden müssen.

Genauer betrachtet, würden die Dinge bei der Elektrolyse chlorionenhaltiger Lösungen so liegen. Da in wässrigen Lösungen, zu denen sehr wenig Chlor gebracht wird, dieses Chlor völlig hydrolysiert, also als $HClO$ enthalten ist, so wird auch bei Potentialen, die unter dem Potential einer mit Chlor gesättigten Lösung liegen, die Reaktion

(17) $$Cl' + OH' = HClO + 2\oplus$$

sich abspielen. Diese gewinnt bei steigendem Potential mehr und mehr an Umfang und führt an glatter Anode zu einer höheren Konzentration der $HClO$ als an platinierter, wo die Katalyse bewirkt, dass sie diejenige des Gleichgewichts wenig überschreiten kann.

Es würde dann darauf hinauskommen, dass an platinierter Anode im wesentlichen der Vorgang

(18) $$Cl' + Cl' = Cl_2$$

sich abspielt, wodurch an ihr derjenige Zustand herrscht, den wir herbeiführen können, wenn wir die Lösung mit Chlor sättigen.

In diesem Falle ist die Gleichgewichtskonzentration gleichzeitig das Konzentrationsmaximum des Chlors für Atmosphärendruck und der $HClO$ und das Potential der im Gleichgewicht befindlichen Lösung auch das Potentialmaximum, welches wir auf diesem Wege (also durch Sättigen mit gasförmigem Chlor) erreichen können.

An glatter Anode würde der Vorgang

(17) $$Cl' + OH' + 2\oplus = HClO$$

bevorzugt werden und zu einer Konzentration der $HClO$ führen, bei der dieselbe in Cl_2 und O_2 zerfällt. Wir gelangen zu einem Zustand der Lösung an der Elektrode, den wir rein chemisch erreichen, wenn wir $HClO$ in die Lösung eintragen. Dabei lassen sich weit höhere Konzentrationen der $HClO$ herstellen, als beim Sättigen mit Chlor. Ihnen muss auch eine grössere freie Energie zukommen.

Die höheren Polarisationswerte an glatten Anoden würden sich also durch eine höhere Konzentration der $HClO$ erklären lassen.

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **34**, 518.

2) Diese Zeitschr. **7**, 158.

Nun haben zwar die vorangehenden Messungen gezeigt, dass Lösungen von $HClO$, deren Konzentrationen diejenigen des Chlor-Unterchlorigsäure-Gleichgewichts wesentlich übersteigen, das Gleichgewichtspotential kaum um 0,1 Volt übertreffen, während nach den Zersetzungsspannungskurven die Anodenpolarisation am glatten Platin um 0,6 Volt höher liegt als am platinierten. Es wäre aber falsch, hieraus folgern zu wollen, dass die in Frage stehende Polarisationserhöhung am glatten Platin nicht einer Konzentrationserhöhung der $HClO$ zuzuschreiben ist. Die Potentialmessungen sind immer beeinflusst durch die auch am glatten Platin stattfindende Katalyse, welche an der Elektrode zur Entstehung von Chlor Veranlassung giebt und dort den Gleichgewichtszustand herstellt. Die Potentiale der $HClO$ in konzentrierten Lösungen, die nach 5 elektromotorisch wirksam ist, können wir nicht messen, solange wir Metalle benutzen müssen, die katalytisch auf dieselben einwirken und solange die Messung nur unter gleichzeitigem Stromfluss und damit verbundener, wenn auch minimaler Reduktion der $HClO$ stattfinden kann. Aus der Kurve Fig. 153 geht aber hervor, dass die Potentiale der nach 5 wirksamen $HClO$ mit steigender Konzentration in der Verlängerung von $a — b$ nach rechts liegen.

Wir beobachten, dass hier eine Konzentrationserhöhung der $HClO$ von $^1/_{10000}$ zu $^1/_{1000}$ die sehr beträchtliche Steigerung des Potentials um 0,4 Volt bedingt.

Demnach würde die in Frage stehende Polarisationserhöhung von 0,6 Volt über das Chlorpotential auf Konzentrationen der $HClO$ an der Anode führen, die sehr wohl sich vorstellen und rein chemisch mit Leichtigkeit herstellen lassen.

Hierzu ist nur nötig, dass während der Elektrolyse die Bildungsgeschwindigkeit der $HClO$ diejenige der Katalyse am glatten Platin weit übertrifft.

Mit den Potentialmessungen der $HClO$ steht es also nicht im Widerspruch, anzunehmen, dass bei der Elektrolyse am glatten Platin die hohen Polarisationswerte einer Anreicherung an $HClO$ über die Gleichgewichtskonzentration an der Elektrode selbst zuzuschreiben sind, indem die Geschwindigkeit der Katalyse nur gering ist. Am platinierten Platin, wo letztere eine ungemein viel grössere ist, wird eine Anreicherung von $HClO$ verhindert und stets reichlich Chlor zugegen sein. Die Polarisation kann nach 8 das Gleichgewichtspotential nicht wesentlich überschreiten. Im platinierten Platin haben wir einen Depolarisator in der Elektrode selbst vor uns, während die HCl, die nach

$$HClO + HCl = H_2O + Cl_2$$

die grössere Konzentration der $HClO$ zerstört, einen solchen in der Lösung vorstellt. Deshalb wird bei der Elektrolyse der letzteren die Polarisation am glatten Platin erst dann in die Höhe getrieben, wenn eine bestimmte Stromstärke erreicht ist, bei der die Bildung der $HClO$ an Geschwindigkeit diejenige der Depolarisation der $HClO$ durch HCl übertrifft (Kurve 1 in Fig. 150).

Sind diese Betrachtungen richtig, so will es scheinen, dass wir aus dem abnorm hohen Anodenpotential am glatten Platin in Chloridlösungen nicht zu schliessen haben, dass sie sich in einem Zustand befindet, in dem sie sich so verhält, als ob sich an ihr lediglich Chlor von ausserordentlich hohem Druck vorfindet, vermöge dessen wir entsprechende Chlorierungen ausführen können. Sondern je höher das Potential steigt, um so mehr werden wir an der Anode auf Substanzen, die sich im Elektrolyten vorfinden, diejenigen Wirkungen ausüben, welche der oxydierenden Wirkung der $HClO$ entsprechen. Wo aber Chlorierungen an glatter Anode sich nicht durchführen lassen, da besteht Aussicht, dass sie an platinierter Anode erreicht werden können, oder man muss bei Verwendung glatter Anoden konzentrierte Salzsäure als Elektrolyten wählen.

Es ist, um es noch einmal hervorzuheben, im wesentlichen der bedeutende Unterschied in dem Anodenpotential zwischen glattem und platiniertem Platin während des Stromdurchgangs, für den eine Erklärung gesucht wird. Dieser Unterschied zeigt sich nun nicht nur in Chloridlösungen, sondern auch in anderen Elektrolyten, z. B. Schwefelsäure und Natronlauge. Das Zustandekommen des erhöhten Potentials an glatter Elektrode durch eine an ihr sich bildende metastabile chemische Verbindung von hoher freier Energie scheint bei den Chloridlösungen plausibel, weil wir im Elektrolyten eine solche als anodisches Entstehungsprodukt vorfinden. Es würde an Wahrscheinlichkeit sehr gewinnen, wenn derartige chemische Verbindungen

auch für andere Elektrolyte an der Anode sich nachweisen liessen. So könnte man bei der Elektrolyse der Schwefelsäure an die Carosche Säure denken, die ja auch durch platiniertes Platin katalytisch zerstört wird. Freilich ist diese meines Wissens bei der Elektrolyse der H_2SO_4 noch nicht als anodisches Entstehungsprodukt beobachtet worden. Doch braucht dies noch kein Grund zu sein, ihre Existenz an der Anode zu leugnen. Für das Erscheinen derselben im Elektrolyten wird es im wesentlichen darauf ankommen, in welcher Weise sie nach Erreichung ihres Konzentrationsmaximums zerfällt. Geschieht dies nur so, dass Sauerstoff und H_2SO_4 entsteht, so werden wir sie im Elektrolyten nicht nachweisen können.

Eine andere Ansicht, welche für die Erklärung des Unterschiedes zwischen glattem und platiniertem Platin insofern etwas für sich hat, als sie sich auf alle wässrigen Lösungen anwenden lässt, ist die, dass an platinierter Platinanode die Reaktion

$$O + O = O_2 \tag{19}$$

eine grössere Geschwindigkeit hat als an glatter Anode. Der aus der Entladung der OH-Ionen zunächst in atomistischer Form auftretende Sauerstoff würde also im glatten Platin in grösserer Konzentration vorhanden sein, als am platinierten und die erstere in einen Zustand höherer freier Energie versetzen. Der Vorteil dieser Anschauung vor der zuvor entwickelten wird darin gefunden, dass sie sich unabhängig von der Art und Zusammensetzung des Elektrolyten darstellt, wenn nur die Konzentration der OH-Ionen die gleiche ist. Der Vorteil der ersten Ansicht besteht wiederum darin, dass chemische Verbindungen bekannt sind, denen bei herstellbarer Konzentration, den Potentialmessungen nach zu schliessen, ein so hohes Potential zukommen kann, wie man es am glatten Platin bei anodischer Polarisation beobachtet, während es noch nicht gelungen ist, das Platin in einen Zustand dauernd zu versetzen, in dem es sich so verhält, als ob sich in ihm Sauerstoff von solch enormen Drucken befindet, wie sie sich für die beobachtete anodische Polarisation berechnen.

Zwischen beiden Ansichten wird eine Entscheidung kaum zu erhoffen sein. Für den Zustand der Anode selbst sind beide gleichwertig, indem es für die an derselben sich abspielenden Oxydationsvorgänge wenigstens der Tendenz nach ohne Belang ist, ob es sich dort um eine chemische Verbindung oder um atomistisch im Platin gelösten Sauerstoff handelt.

Die vorangehenden Versuche und angeschlossenen Betrachtungen zeigen, dass es nichts Unwahrscheinliches hat, den Unterschied im Verhalten glatter und platinierter Platinanoden während der Elektrolyse von Chloridlösungen auf eine verschiedene anodische Polarisation zurückzuführen. Sie gestatten jedoch nicht, etwas Bestimmtes auszusagen, zumal die Erklärung der Erscheinung durch das Vorhandensein eines Uebergangswiderstandes am glatten Platin noch nicht als ausgeschlossen zu betrachten ist.

(Eingegangen: 10. Juni.)

LITTERATURÜBERSICHT.

(B. f.) = Besprechung folgt.

Wissenschaftliche Elektrochemie.

Zeitschr. f. phys. Chemie **41**, 11—27. A. A. Noyes und G. V. Sammet. Vorlesungsversuche zur Veranschaulichung verschiedener Typen von katalytischen Wirkungen. (B. f.)

ib. **41**, 28—36. A. Findlay. Vorläufige Mitteilungen über eine Methode zur Berechnung von Löslichkeiten und Gleichgewichtskonstanten chemischer Reaktionen, und über eine Formel für die latenten Verdampfungswärmen. (B. f.)

ib. **41**, 52—61. R. Wegscheider. Ueber die Verseifung von Karbon- und Sulfonsäureestern.

ib. **41**, 62—70. R. Wegscheider. Zur Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit. (B. f.)

ib. **41**, 87—95. Meyer Wildermann. Ueber die chemische Dynamik und über das chemische Gleichgewicht unter dem Einflusse von Licht. (B. f.)

ib. **41**, 103—106. H. Marshall. Vorschlag, betreffend den Gebrauch modifizierter Gleichheitszeichen in der chemischen Zeichensprache. (B. f.)

Rend. acad. Linc. **1901** (1), 92—103, 228—233. G. Ciamician und P. Silber. Chemische Lichtwirkungen. Zeitschr. f. phys. Chem. **41**, 110 ref.

ib. **1902** (1), **8**—12. J. Belluci. Ueber das Platinjodid. Ebenda **41**, 111 ref.

Nuov. Cim. (5) **1**, 201—206. W. Buscerni. Elektromotorische Kräfte zwischen Metallen in geschmolzenen Salzen. Ebenda **41**, 112 ref.

Rend. Istit. Lombardo (2) **33** und **34**. L. Pesci und A. Andres. Untersuchungen über Hautabsorption und über die Halbdurchlässigkeit der Haut des Frosches. Ebenda **41**, 114. (B. f.)

ib. (2) **34**. L. Zoja. Ueber den Einfluss der Salzbäder auf das Gewicht des Körpers. Ebenda **41**, 115. (B. f.)

La Sperimentale, Acc. di Biolog. norm. e patol. **56**, 815 bis 839. E. Galeotti. Ueber die Durchlässigkeit der tierischen Membranen. Ebenda **41**, 115. (B. f.)

Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **35**, 1929—1935. J. Billitzer. Elektrische Herstellung von colloïdalem Quecksilber und einiger neuer colloïdaler Metalle. (B. f.)

ib. **35**, 1992—1999. Ciamician, Giacomo und P. Silber. Chemische Lichtwirkungen III.

ib. **35**, 2018—2031. P. Walden. Ueber die basischen Eigenschaften des Kohlenstoffes. (B. f.)

Phil. Mag. (6) **3**, 487—498. T. R. Lyle und R. Hosking. Die Temperaturkoëffizienten der molekularen Leitfähigkeit und der Zähigkeit von Chlornatriumlösungen. Centralblatt **73**, 1315. (B. f.)

Zeitschr. f. anorg. Chemie **31**, 161—190. T. Akerberg. Ueber die Geschwindigkeit der elektrolytischen Zersetzung von Oxalsäure bei Gegenwart von Schwefelsäure. (B. f.)

ib. **31**, 275—278. R. Lorenz. Ueber Gasketten. (B. f.)

Bih. f. kon. Sv. Vet-Akad. Handl. **26**, 1—11 (1900). H. Witt. Messung von Dampfdruckerniedrigungen mittels Soudéns Hygrometer. Beiblätter **26**, 555 (1902).

Proc. Chem. Soc. **18**, 26. R. Innes. Der Einfluss der Temperatur auf die Association in Benzollösung und der Wert für die molekulare Siedepunktserhöhung für Benzol bei verschiedenen Temperaturen. Beiblätter **26**, 555.

Versl. k. Ak. van Wet. **1901**, **1902**, 350—357. H. W. Bakhuis Roozeboom. Salzlösungen mit zweierlei Siedepunkt und damit zusammenhängende Erscheinungen. Ebenda **26**, 556.

Arch. Néerl. (2) **6**, 714—726 (1901). C. H. Wind. Eine Gleichung für den osmotischen Druck in konzentrierten Lösungen. Ebenda **26**, 565. (B. f.)

Il nuov. Cim. (5) **2**, 88—96. F. Maccarone. Ein Apparat zur Demonstration der Erscheinungen der dielektrischen Polarisation. Ebenda **26**, 584. (B. f.)

Dissert. Strassburg 1900. R. Zuppinger. Elektromotorische Kräfte von Schwefelmetallen und Acetylengasketten. Ebenda **26**, 595. (B. f.)

Journ. de Physique (4) **1**, 90—100. Ch. Maurain. Ueber eine magnetische Kontaktwirkung und ihre Wirkungssphäre. Ebenda **26**, 607. (B. f.)

Monatshefte f. Chemie **23**, 199—216. J. Billitzer. Elektrochemische Studien am Acetylen. Centralblatt **73**, 1310.

ib. **23**, 262—268. F. v. Hemmelmayr. Elektrolyse von Brechweinstein. Ebenda **73**, 1310. (B. f.)

Zeitschr. f. angew. Chemie **15**, 583—585. E. Haagn. Der Bleikammerprozess im Lichte physikalisch-chemischer Theorieen. (B. f.)

ib. **15**, 561—567, 585—600. M. Roloff. Die Theorie der elektrolytischen Dissociation. (Fortsetzung und Schluss.) (B. f.)

Elektrotechn. Anz. **19**, 1446—1447. F. Dessauer. Neuer elektrolytischer Unterbrecher.

Comptes rendus **134**, 1207—1208. L. C. de Coppet und W. Muller. Sur la température du maximum de densité, et sur la conductivité électrique de quelques solutions de bromure et jodure de baryum et de chlorure, bromure et jodure de calcium. (B. f.)

ib. **134**, 1224—1226. J. Guinchant. Résistivité des sulfures metalliques. (B. f.)

ib. **134**, 1298—1301. M. A. Chassy. Influence du voltage sur la formation de l'ozone. (B. f.)

ib. **134**, 1305—1308. M. Gouy. Sur les propriétés électrocapillaires des bases organiques et de leurs sels.

Engin. Mag. and In. Rev. **23**, 325—328. F. B. Crocker. Lord Kelvin. His Work and Influence.

Chemical News **85**, 279—280. H. Moissan. On the Preparation of Tantalum by the Electric Furnace and on its Properties. Nach der S. 179 besprochenen Veröffentlichung Moissans.

ib. **85**, 280—281. C. Roscoe Spare und E. F. Smith. The Separation of Mercury from Copper. Abdruck aus dem Journ. am. chem. Soc.

Technische Elektrochemie.

Génie civil **22** (2), 107—110. F. D. La production directe de l'énergie électrique par le charbon. Besprechung der hierher gehörigen Elemente von Seebeck, Marcus, Clamond, Cox, Testa, Edison, Reed, Jacques, Blumenberg, Grove, Borchers.

L'Electricien **22**, 359—363, 377—380. La fusion du charbon septème du Dr. A. Ludwig (vergl. S. 273).

ib. **22**, 363—364. G. Gin. Température et rendement des fours électriques. (B. f.)

Electric. World and Engin. **39**, 996—998. A. L. Marsh. The Possibilities for a Light Weight Storage Battery. (B. f.)

ib. **39**, 1014—1015. C. P. Townsend. Separation of metals. Besprechung und Abbildung des Ofens von Park, und der Zellen von Keith und Mond.

Chimica industr. **4**, 169. R. Robine und M. Lenglen. La fabricazione elettrolitica dello Zinco. Nach der Revue de chim. ind.

Revue générale des Sciences pures et appliquées **13**, 528—534. O. Münsterberg. L'Etat actuel de l'industrie du carbure de calcium et de l'acétylène. Ein populärer Artikel.

Eingelaufene Bücher und Monographieen (B. f.).

Ueber Katalyse, Vortrag, gehalten auf der 73. Naturforscherversammlung zu Hamburg von W. Ostwald. Verlag von S. Hirzel. Preis 0,60 Mk.

Neueste Erfindungen und Erfahrungen. Von Th. Keller. 7. Heft: Die Vibration im Universum. P. Garisch. Luckardts Buchhandlung, Berlin-Leipzig.

Akkumulatoren-Werke, System Pollak, Frankfurt. Bericht über das Jahr 1901.

Die Elektrizität im Dienste der Landwirtschaft. Vortrag, gehalten vor dem landwirtschaftlichen Verein in Frankfurt a. O. von Budérus. Herausgegeben von der Allgemeinen Elektrizitätsgesellschaft.

PATENTNACHRICHTEN

für die elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Anmeldungen.

(Text und Abbildungen dieser Anmeldungen können im Patentamte eingesehen werden. Bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Datum der Auslage ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig. Auszüge aus diesen Anmeldungen können von den Abonnenten dieser Zeitschrift durch Vermittlung der Verlagsbuchhandlung bezogen werden.)

Am 12. Juni 1902:

Theisen, Baden-Baden, Verfahren zum Destillieren und Verdampfen von Flüssigkeiten. Zusatz zu Patent Nr. 112509. T. 7026 vom 4. 7. 00. Kl. 12a.

Mehns, Königslutter, Vorrichtung zur elektrolytischen Gewinnung von Brom aus bromhaltigen Endlaugen. M. 20821 vom 2. 1. 02. Kl. 12i.

Gärtner, Uelzen, Verfahren zur Gewinnung von reinem Strontiumkarbonat aus Strontianrückständen. G. 16166 vom 18. 10. 01. Kl. 12m.

Boehm, Berlin, Verfahren zur Herstellung höchst hitzebeständiger Kohlekörper oder Kohle enthaltender Körper. B. 28946 vom 29. 3. 01. Kl. 21f.

Meurer, Köln, Verfahren zum Rotbraunfärben von Glas durch Kohlenstoff und Mangan. M. 19575 vom 13. 4. 01. Kl. 32b.

Jordan, New York, Amalgamiervorrichtung mit rotierenden Tellern, bezw. Schalen zum Schleudern des mit Quecksilber und Wasser gemischten Arbeitsgutes. G. 5967 vom 19. 11. 00. Kl. 40a.

Nerlich, Theresiahütte, Ballonanordnung für Zinkmuffelöfen. N. 6106 vom 24. 3. 02. Kl. 40a.

Thofern und de St. Seine, Paris, Verfahren zur Behandlung von Kupfersteinen und Schwarzkupfer. T. 6982 vom 9. 6. 00. Kl. 40a.

Betts, Lansingburgh, Vorrichtung zum Heben und Senken der Kathoden zwecks Verdichtung der sich bei der Elektrolyse bildenden Niederschläge zwischen zwei Presswalzen. B. 29735 vom 29. 7. 01. Kl. 48a.

Am 16. Juni 1902:

Faller, Zweibrücken, Verfahren zur Rauchverbrennung mittels elektrischen Funkens bei Feuerungen. F. 14012 vom 6. 4. 01. Kl. 24a.

Eppler, Berlin, Verfahren zur Herstellung von Metalleinlagen in Glas, Stein u. dergl. auf galvanischem Wege. Zusatz zu Patent Nr. 130311. E. 8317 vom 3. 4. 02. Kl. 32b.

Martino, Sheffield, Verfahren zur Trennung der Edelmetalle von Arsen, Antimon, Tellur u. s. w. M. 20370 vom 26. 9. 01. Kl. 40a.

Patenterteilungen.

Erteilt am 5. Mai 1902:

Nahnsen, Magdeburg, Verfahren zur Beseitigung der bei Verarbeitung von Mineralien (Kalisalzen) entstehenden Abfalllaugen. Zusatz zu Patent Nr. 123289. Nr. 132175 vom 2. 7. 01. Kl. 5b.

Hulin, Paris, Verfahren zur Herstellung wässeriger Wasserstoffsuperoxydlösung aus Natriumsuperoxyd. Nr. 132090 vom 15. 3. 01. Kl. 12i.

Edison, Llewellyn Park, Verfahren zum Brikettieren von pulverförmigen Stoffen, insbesondere von Erzen Nr. 132097 vom 17. 8. 00. Kl. 18a.

The Intractable Ore Treatment Company, Verhüttung von Arsen, Antimon und Tellur haltenden Schwefelerzen. Zusatz zu Patent Nr. 124886. Nr. 132138 vom 23. 3. 00. Kl. 40a.

Armstrong, London, Zinkschachtofen mit gekühltem Gestell. Nr. 132139 vom 14. 9. 00. Kl. 40a.

Knudsen, Sulitjelma, Bessemerofen zum ununterbrochenen Schmelzen und Anreichern von sulfidischen Erzen. Nr. 132140 vom 20. 3. 01. Kl. 40a.

Herter, Beuthen, Verfahren zum Raffinieren und Giessen von Zink. Nr. 132141 vom 13. 4. 01. Kl. 40a.

Biewend, Clausthal, Destillationsverfahren zur Gewinnung von reinem, insbesondere zinkfreiem Cadmium. Nr. 132142 vom 10. 8. 01. Kl. 40a.

Darmstädter, Darmstadt, Gewinnung von Zink, Blei, Kupfer, Nickel, Kobalt aus schwefelhaltigen Erzen oder Hüttenprodukten. Nr. 132205 vom 19. 9. 99. Kl. 40a.

Hewitt, Newark, und Coe, New York, Verfahren zur Herstellung einer aus annähernd gleichen Mengen bestehenden Blei-Kupferlegierung. Nr. 132070 vom 10. 4. 01. Kl. 40b.

Schelter & Gisecke, Leipzig, Verfahren zum Grafitieren von Wachsformen mittels einer Gebläsvorrichtung. Nr. 132177 vom 10. 10. 01. Kl. 48a.

Husum u. Nielsen, Frederiksberg, Salbe zum Löten von unedlen Metallen. Nr. 132078 vom 20. 9. 01. Kl. 49f.

Plath, Kassel, Verfahren zur Herstellung von Rohrschlangen aus Steinzeug, Thon, Porzellan oder dergl. Nr. 132099 vom 29. 3. 00. Kl. 80a.

Am 12. Mai 1902:

Timm, Hamburg, Verfahren zur Abscheidung von Sauerstoff aus Luft. Nr. 132264 vom 5. 3. 01. Kl. 12i.

Erdmann, Halle, Verfahren zur Darstellung natriumpolysulfidhaltiger Salze aus Schwel- und Destillationsgasen. Nr. 132265 vom 3. 5. 01. Kl. 12i.

The British Cyanides Company, Lim., Oldbury, Verfahren zur Herstellung der Cyanide der Alkalien aus metallischen Cyanverbindungen. Nr. 132294 vom 20. 4. 01. Kl. 12k.

Gahl, Hagen, Verfahren zur Herstellung von Silberelektroden für alkalische Stromsammler. Nr. 132330 vom 2. 6. 01. Kl. 21b.

d'Arnoult, Paris, Verfahren zur Herstellung einer, die Sammlerelektrode vollständig umschliessenden Celluloïdhülle. Nr. 132373 vom 15. 3. 01. Kl. 21b.

Chemische Fabrik Flörsheim, Dr. H. Nördlinger, Flörsheim, Verfahren zur Reinigung von Schwefelbaryumlösungen. Nr. 132433 vom 16. 4. 01. Kl. 22f.

Jordan, New York, Kollergang zum Zerkleinern und gleichzeitigen Amalgamieren von Erzen. Nr. 132325 vom 20. 11. 00. Kl. 40a.

Pape u. Witter, Hamburg, Verfahren zur Abröstung von fein zerkleinertem Sulfiderz. Nr. 132409 vom 21. 4. 01. Kl. 40a.

Müller, Leipzig-Volkmarsdorf, Verfahren zur Herstellung von galvanischen Metallniederschlägen. Nr. 132228 vom 26. 7. 01. Kl. 48a.

Krauschwitzer Thonwarenfabrik für chemische Industrie, vorm. Ludwig Rohrmann, A.-G., Krauschwitz, Doppelboden für Abdampfgefässe. Nr. 132403 vom 7. 2. 01. Kl. 12a.

Am 20. Mai 1902:

Frederking, Leipzig, Apparat zum ununterbrochenen und stufenweisen Konzentrieren und Destillieren von Flüssigkeiten. Nr. 132577 vom 25. 4. 01. Kl. 11a.

Heraeus, Hanau, Verfahren zur Herstellung einer Platinelektrode. Nr. 132588 vom 22. 3. 01. Kl. 12h.

Howard, Broklyne, Verfahren zur Darstellung reiner Kohlensäure neben Natriumsulfit aus Natriumcarbonat. Nr. 132623 vom 13. 6 06. Kl. 12i.

Speyerer & Co., Berlin, Verfahren zur Abscheidung des Sylvins aus dem natürlich vorkommenden Gemenge von Sylvin, Steinsalz und Kieserit (dem sogen. Hartsalze) und aus einem Gemenge von Sylvin und Steinsalz (dem sogen. Sylvinit). Nr. 132474 vom 18. 6. 01. Kl. 12l.

Peters, Westend-Berlin, Verfahren zur Formierung positiver Planté-Polelektroden unter Anwendung verdünnter Ammoniaklösung. Nr. 132450 vom 21. 6. 01. Kl. 21b.

Hermite und Cooper, Paris, Verfahren zur Herstellung von Schwefelkupferbarren für Thermosäulen. Nr. 132476 vom 3. 2. 01. Kl. 21b.

Tommasi, Paris, Sammlerelektrode, deren Masseträger aus von einem Metallrahmen umschlossenen, durch kleine Zwischenräume voneinander getrennten Metalllamellen besteht. Nr. 132624 vom 26. 1. 01. Kl. 21b.

Mücke, Wien, Vorrichtung zur selbstthätigen Anregung der Rückkrystallisation von Salzen. Nr. 132632 vom 6. 2. 01. Kl. 34l.

Berg, Eveking, Verfahren zum Zähemachen von Aluminium-Silberlegierungen. Nr. 132612 vom 5. 4. 01. Kl. 40b.

Marxsohn, Gross-Gerau, und Welte, Frankfurt a. M., Hänger für galvanische Bäder mit im Hängerunterteil drehbar gelagertem Warenhaken. Nr. 132613 vom 13. 6. 01. Kl. 48a.

Elektrometallurgie, G. m. b. H., Berlin, Verfahren zur Erhöhung der Bearbeitungsfähigkeit von galvanisch stark vernickelten Blechen. Nr. 132614 vom 21. 9. 01. Kl. 48a.

Am 26. Mai 1902:

Jaubert, Paris, Verfahren zur Darstellung von Calciumsuperoxydhydrat. Nr. 132706 vom 14. 6. 00. Kl. 12i.

Wichand, Lüneburg, Einrichtung zur Elektrizitätserzeugung mittels magnetische Felder durchströmender Flüssigkeiten. Nr. 132776 vom 10. 11. 00. Kl. 21g.

Robert, Hannover, Verfahren zur Herstellung von Glasformen aus einer aus Holzkohlenpulver und einem Bindemittel bestehenden plastischen Masse. Nr. 132715 vom 3. 5. 00. Kl. 32a.

Pruszkowski, Schodnica, Verfahren zur Herstellung von Legierungen der Metalle der Eisengruppe mit Aluminium. Nr. 132794 vom 9. 5. 01. Kl. 40b.

Campbell & Yates, Manchester, Verfahren zum Verdampfen von Schwefel und anderen leicht entzündlichen Stoffen. Nr. 132787 vom 31. 8. 01. Kl. 45l.

Löscher, Marcinelle, Verfahren zur Herstellung einer Schmelze aus Hochofenschlacke, Kalk und Alkali. Nr. 132681 vom 27. 10. 00. Kl. 80b.

Siemens & Halske, A.-G., Berlin, Verfahren zum Imprägnieren von aus Asbestfasern und dergl hergestellten Gegenständen mittels organischer Siliciumverbindungen. Zusatz zu Patent Nr. 128253. Nr. 132698 vom 18. 5. 01. Kl. 80b.

Am 2. Juni 1902:

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Salzen der hydroschwefligen Säure in fester Form. Zusatz zu Patent Nr. 112483. Nr. 133040 vom 11. 1. 00. Kl. 12i.

Roeder, Wien, und Grünwald, Oberlaa, Verfahren zur Darstellung von Blausäure, bezw. Cyanalkalien. Nr. 132999 vom 24. 3. 01. Kl. 12k.

Vita, Friedenshütte, Verfahren zur Darstellung von Schwefelzink aus ammoniakalischen Zinklösungen unter gleichzeitiger Gewinnung von Cyanammonium. Nr. 132916 vom 18. 10. 00. Kl. 12n.

Foster, Darlaston, Verfahren zum Einführen fester Kohlenstoffteile in den Hochofen. Nr. 132965 vom 8. 5. 01. Kl. 18a.

Bénier, Paris, Thermoelektrische Batterie. Nr. 132924 vom 2. 5 01. Kl. 21b.

Keyzer, Amsterdam, Verfahren zur Herstellung luftbeständiger Carbidelektroden für Bogenlampen. Nr. 132967 vom 10. 10. 01. Kl. 21f.

Elektrizitäts-Aktien-Gesellschaft, vorm. Schuckert & Co., Nürnberg, Verfahren zur Darstellung von fein verteiltem Kohlenstoff. Nr. 132836 vom 7. 3. 01. Kl. 22f.

Haenle, Pasing, Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Bronzefarben. Nr. 133014 vom 11. 11. 00. Kl. 22f.

Lange, Vesteras, Verfahren zum Löten von Aluminiumgegenständen mittels einer Aluminium-Zinklegierung. Nr. 132985 vom 30. 1. 00. Kl. 49f.

Bennett, New Britain, Verfahren zum Härten und Anlassen von Stahl. Nr. 133011 vom 19. 10. 01. Kl. 49f.

Erste elektrochemische Kunstanstalten, Storr & Stein, Berlin, Verfahren zur Herstellung metalli-

scher Verzierungen auf keramischen Gegenständen, Glas und dergl. Nr. 132856 vom 14. 7. 01. Kl. 80b.

Am 9. Juni 1902:

Elmore, Leeds, Verfahren zur Trennung der metallischen von den mineralischen Bestandteilen der Erze. Nr. 133098 vom 20. 1. 00. Kl. 1a.

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung technisch eisenfreier rauchender und gewöhnlicher Schwefelsäure aus Schwefelsäureanhydrid unter Verwendung eiserner Absorptionsapparate. Nr. 133247 vom 23. 12. 00. Kl. 12i.

Stassfurter Chemische Fabrik, vorm. Vorster & Grüneberg, A.-G., Stassfurt, Verfahren zur Gewinnung von Cyanid aus cyanhaltigen Massen der synthetischen Cyaniddarstellung. Nr. 133259 vom 1. 5. 00. Kl. 12k.

Brochet u. Ranson, Paris, Verfahren zur Darstellung von Aetzalkalien auf elektrolytischem Wege. Nr. 133186 vom 6. 8. 01. Kl. 12l.

Hopfelt, Berlin, Elektrischer Widerstand mit pulverförmiger Widerstandsmasse. Nr. 133190 vom 14. 6. 01. Kl. 21c.

Keyzer, Amsterdam, Verfahren zur Herstellung von Bogenlampenelektroden aus einem Carbid, welches von Wasser zersetzt wird. Nr. 133220 vom 6. 10. 01. Kl. 21f.

Neuhaus, Styrum, Vorrichtung zum Auftragen von säurehaltigen Flüssigkeiten für Löt- und andere Zwecke. Nr. 133059 vom 15. 9. 01. Kl. 49f.

Bühne, Freiburg i. B., Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Metallpulver. Zusatz zu Patent Nr. 126737. Nr. 133230 vom 14. 11. 00. Kl. 49i.

Pohl, Weisswasser, Verfahren und Vorrichtung zur Zerstäubung von flüssigen Metallen und ähnlichen Stoffen. Nr. 133246 vom 30. 7. 99. Kl. 49i.

Fabrik elektrochemischer Produkte und komprimierter Gase, Gretler, Weber & Co., Wetzikon, Verfahren zur Gewinnung von Kohlenoxyd in schachtförmigen Kalkbrennöfen. Nr. 133091 vom 5. 6. 01. Kl. 80c.

PATENTAUSZÜGE.

Auszüge aus den in dieser Zeitschrift noch nicht besprochenen englischen Patentschriften, welche im Jahre 1901 im Druck erschienen sind.

Müller, Akkumulator. Nr. 4680 von 1900. Vergl. Centralblatt f. Akkumulatoren- und Elementenkunde. 1901, 152.

Twynam, Direkte Erzeugung von Eisen und Stahl. Nr. 4896 von 1900. Das Erz oder Oxyd wird, mit Kohle gemengt, in einem mit basischem Material ausgekleideten Ofen in Gegenwart eines Bades aus geschmolzenem Metall und Schlacke auf geeignete Temperatur erhitzt. Von Zeit zu Zeit wird neues Gemisch aus Erz und Kohle hinzugegeben, während das Metall intermittierend abgelassen wird. Man kann ein sehr phosphorreiches Rohmaterial verwenden, ohne befürchten zu müssen, dass eine Verarmung an Kohlenstoff vor der gänzlichen Entfernung des Phosphors eintrete.

Emmerson & Ward, Ofen für die Herstellung von Calciumcarbid und dergl., oder zum Schmelzen von Stahl, Messing oder anderen Metallen und Legierungen. Nr. 5319 von 1900. Regenerativ-Gasofen für Tiegelheizung mit konstruktiven Neuerungen.

Hemingway, Weissblechentzinnung. Nr. 8133 von 1900. Siehe diese Zeitschrift **8**, 36.

Woodward, Akkumulator. Nr. 11097 von 1900. Vergl. Centralblatt f. Akkumulatoren- und Elementenkunde 1901, 140.

Rose, Halifax u. Antrobus, Akkumulator. Nr. 1966 von 1901. Ebenda S. 165.

Lehfeldt, Elektrolytischer Elektrizitätszähler. Nr. 6499 von 1900. Zu beiden Seiten einer, mit einem Elektrolyten durchtränkten porösen horizontalen Porzellanplatte befinden sich zwei dünne, scheibenförmige Lagen von Quecksilber. Der Strom geht von der einen Quecksilberscheibe durch das Diaphragma zum anderen, anodisch wird Quecksilber gelöst, kathodisch niedergeschlagen. Der Stand des Quecksilbers wird an zwei, mit den Scheiben kommunizierenden Kapillaren abgelesen.

Lange, Löten von Aluminium. Nr. 13644 von 1900. Die gereinigten Oberflächen werden erhitzt, Zink aufgebracht und mit einem aus 1 Teil Aluminium und $2^1/_2$ Teilen Zink zusammengesetzten Lot gelötet.

Talbot, Darstellung von Eisen und Stahl. Nr. 8481 von 1900. Man lässt eine gewisse Menge geschmolzener Schlacke mit einem höheren Oxydgehalt, als zur Oxydation des im Metall enthaltenen Kohlenstoffes nötig wäre, fortwährend auf der Oberfläche des Eisens schwimmen. Um den Eisenoxydüberschuss in der Schlacke dauernd vorrätig zu haben, zieht man, sobald er anfängt sich zu vermindern, einen Teil der Schlacke ab und ersetzt das Abgezogene nach Bedarf durch Kohlenschlacke, Hammerschlag, Eisenerz und Kalk.

Gelstharpe, Verfahren zur Gewinnung von Eisenvitriol aus Weissblechabfällen oder anderen zinnhaltigen Substanzen. Nr. 2282 von 1901. Der Zweck des Patentes ist die Entzinnung von Weissblechabfällen, welches als Anode auf Bändern ohne Ende oder auf Gittern oder in Körben durch den schwach sauren Elektrolyten hindurchgeführt wird. Kathoden: verzinntes Eisenblech. Um den nötigen Strom zu produzieren, kann man die entzinnten Eisenblechschnitzel als Lösungselektrode eines Primärelementes verwenden.

Limb, Darstellung von Metallcarbiden und ihren Abkömmlingen. Nr. 7282 von 1899. Baryumsulfid (aus Sulfat und Kohle) wird mit Eisen oder Eisenoxyd im elektrischen Ofen erhitzt. Es entsteht Baryumcarbid und Eisensulfid. Man behandelt mit Wasser, gewinnt Acetylen und Barythydrat, welches auskrystallisiert. Gleichstrom erleichtert durch seinen elektrolytischen Effekt die Operation im Gegensatz zu Wechselstrom. Das Verfahren ist auch auf Gips und Strontiumsulfat anwendbar.

Tribelhorn, Akkumulator. Nr. 7372 von 1900. Vergl. Centralblatt f. Akkumulatoren- und Elementenkunde 1901, 140.

Butler, Elektrische Batterie. Nr. 8827 von 1900. Ebenda, S. 135.

Bullier et Soc. des carbures électr., Metallurgische Behandlung von sulfidischen Erzen und Metallsulfiden. Nr. 9046 von 1900. Die eventuell vorher gerösteten Erze werden mit Carbid

und einem geeigneten Flussmittel auf Hellrotglut erhitzt. Nach etwa einer Stunde lässt sich auf diese Weise Kupfer u. s. w. gewinnen. Für flüchtige Metalle verwendet man geschlossene Apparate.

Rose, Halifax und Antrobus, Akkumulator. Nr. 14924 von 1900. Vergl. Centralblatt f. Akkumulatoren- und Elementenkunde 1901, 139.

Voelker, Elektrische Glasofen. Nr. 23903 von 1900. Der Glassatz wird durch Kanäle hindurchgeführt, welche auf der Wand eines Trichters angeordnet sind und sich unten zu einer centralen Oeffnung vereinigen. Das Glas wird während der Passage durch die Kanäle im elektrischen Lichtbogen geschmolzen, fliesst in einen Raffinierhafen, in welchem es durch die Wirkung des Stromes geläutert wird, und läuft von da in den Werkhafen über. Die beim Schmelzen sich entwickelnden brennbaren Gase werden aufgefangen und mit ihnen der Inhalt des Werkhafens geheizt.

Sudre und Thierry, Verarbeitung von Oxyden der Metalle und Nichtmetalle. Nr. 1491 von 1900. SiO_2, MgO, Fe_2O_3 u. s. f. werden im Vakuum oder in neutraler Atmosphäre durch die strahlende Wärme eines elektrischen Lichtbogens geschmolzen und rasch abgekühlt, um Krystallisation zu vermeiden. So erhält man Produkte, welche an Stelle von Glas, Porzellan, Metallen u. s. f. Verwendung finden können.

Hermite und Cooper, Thermoelektrische Batterie. Nr. 2835 von 1901. Kupferwaren werden mit der äquivalenten Schwefelmenge in Tiegeln erhitzt. Sie gehen bis auf einen in ihrer Mitte unverändert verbleibenden Metallrest unter starker Volumvermehrung in Schwefelkupfer über. Der Metallkern wird entfernt und die Sulfidbarren werden mit einem wenig oder gar nicht sulfurisierbaren Metall oder einer Metalllegierung zu einem Thermoelement vereinigt. Dazu eignet sich insbesondere Messing, auch Platin, Eisen, Bronze. Genaue Beschreibung verschiedener Methoden zur Herstellung guten Kontaktes und zum Schutze des Kupfersulfides gegen die zerstörende Einwirkung der Hitze.

Cowper-Coles, Verzinken von Eisen und Stahl. Nr. 5647 von 1900. Die abgebeizten Gegenstände werden in eine Zinklösung von solcher Zusammensetzung eingehängt, dass sie Eisen zu lösen im stande ist, werden sodann zuerst zu Anoden, und sodann in demselben, oder in einem anderen Zinkbade zur Kathode gemacht.

Spence, Spence und Shearer, Darstellung von Natrium- und Kaliumchromat und Bichromat. Nr. 5057 von 1900. Chromerz wird mit Soda und Kalk in solcher Menge gemischt, dass nach dem Rösten das Chrom zur Hälfte als Natrium-, zur Hälfte als Calciummonochromat mit einem Ueberschuss von Kalk vorhanden ist. Die wässerige Lösung des Produktes wird mit gasförmigem Ammoniak und Kohlensäure behandelt, bis aller Kalk als Karbonat ausgefallen und das Calciummonochromat in das Ammoniumsalz übergegangen ist. Die klare Lösung der gemischten Monochromate wird unter Druck erhitzt, wobei Ammoniak entweicht, welches aufgefangen und wieder verwandt wird, während eine Lösung von Natriumbichromat zurückbleibt, die nach dem Erkalten krystallisiert.

Jungner, Akkumulator. Nr. 7768 von 1900. Identisch mit D. R.-P. Nr. 110210. Vergl. Centralblatt f. Akkum.- u. Elementenku. 1900, 408.

Abel (Société d'Etudes des Piles électriques), Elektrolytischer Prozess für Zink und andere Salze mit löslichen Anoden. Nr. 9563 von 1900. Anode: Ein lösliches Metall, verschieden vom Kathion des Elektrolyten. Das Zink oder ein anderes aus dem Elektrolyten kathodisch abgeschiedene Metall wird gegen die gleichzeitige Abscheidung des an der Anode in Lösung gehenden Metalles dadurch gesichert, dass zwischen Anode und Kathode ein Doppeldiaphragma eingeschaltet wird, innerhalb dessen eine Waschflüssigkeit cirkuliert, welche die Vermischung der Anoden- mit der Kathodenlauge verhindert. Das Verfahren soll Anwendung finden in Verbindung mit den englischen Patenten Nr. 9803 von 1897, Nr. 16172 von 1898, Nr. 2748 und Nr. 9512 von 1899. (Die letzten beiden im Centralblatt für Akkumulatoren- u. Elementenkunde 1900, 11 und 187.)

Dieselben, Verfahren zur Depolarisation in galvanischen Batterieen durch Flüssigkeitscirkulation. Nr. 9647 von 1900. Ebenda 1901, 154 und 25. —y.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie

(früher Deutsche Elektrochemische Gesellschaft).

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Direktor Dr. H. T. Böttinger, Elberfeld, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Bunsen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit, und zwar nach dem Auslande unter Kreuzband, nach dem Inlande ohne solches, wie bei Tageszeitungen. Die Nachlieferung fehlender Nummern ist deshalb im Inlande möglichst bald bei der Bestell-Postanstalt nachzusuchen, ebenso ist diese — wie auch die Geschäftsstelle — von Adressenänderungen zu benachrichtigen. Etwaige weitere Mitteilungen über fehlende Hefte, insbesondere vom Auslande, sind an die Geschäftsstelle zu richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 882. Boor, L. G., Weybridge bei London.
„ 883. Salzbergwerk Neu-Stassfurt und Teilnehmer in Zscherndorf bei Bitterfeld.

Ausgetreten.

Nr. 141. Kohlrausch, per 31. 12. 02.
„ 182. Chem.-techn. und hygienisches Institut Popp & Becker, per 31. 12. 02.
„ 671. Guichard, per 30. 6. 02.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT
FÜR
ELEKTROCHEMIE.

Herausgegeben

von der Deutschen Bunsen Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie
(früher Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft)

unter Leitung von

Prof. Dr. R. ABEGG-Breslau.

Verlag von WILHELM KNAPP in Halle a. S.

Nr. 28. | 10. Juli 1902. | VIII. Jahrgang.

Die Zeitschrift für Elektrochemie erscheint wöchentlich einmal an jedem Donnerstag im monatlichen Umfang von etwa 8 Bogen. Das Abonnement kostet vierteljährlich Mk. 5,—. Für Mitglieder der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft kostenfrei. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post (Post-Zeitungs-Katalog Nr. 8485), sowie die Verlagsbuchhandlung von Wilhelm Knapp in Halle a. S., Mühlweg 19, entgegen; Inserate werden für die dreigespaltene Petitzeile mit 30 Pfg. berechnet. Bei Wiederholungen tritt Ermässigung ein.

Die Adresse der Redaktion für Manuskripte u. s. w. ist: Professor Dr. R. Abegg, Breslau, Kaiser Wilhelmstrasse 70. Alle **geschäftlichen Zusendungen** werden an Herrn Privatdozent Dr. H. Danneel, Aachen, Theresienstrasse 19, erbeten. Von Originalarbeiten werden, wenn andere Wünsche **auf den Manuskripten** oder **Korrekturbogen** nicht geäussert werden, den Herren Autoren 25 Sonderabdrücke zugestellt.

Inhalt des achtundzwanzigsten Heftes.

Namen- und Sach-Register.

(Fortsetzung umseitig.)

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 28. 10. Juli 1902. VIII. Jahrgang.

DER PHYSIKALISCH-CHEMISCHE UNTERRICHT AM CHEMISCHEN INSTITUT DER UNIVERSITÄT BONN[1]).

Von *Walther Löb* und *E. Rimbach*.

Bereits in der Mitte der siebziger Jahre hatte der damalige berühmte Leiter des Bonner chemischen Universitätsinstitutes, Aug. Kekulé, in voller Würdigung der Wichtigkeit der physikalischen Untersuchungsmethoden für den Chemiker, gelegentlich einer baulichen Vergrösserung des Institutes, eine Anzahl Räume in dem damals neu errichteten Nordbau des Gebäudes lediglich physikalisch-chemischen Zwecken bestimmt und mit einer den Verhältnissen der Zeit entsprechenden Einrichtung versehen. Der Besuch des Laboratoriums stieg jedoch stetig, und die betreffenden Räume mussten notgedrungen ihrer ursprünglichen Bestimmung entfremdet und zu allgemeinen Arbeitsräumen umgestaltet werden. Auch der physikalisch-chemische Unterricht wurde in diese allgemeinen Arbeitsräume verlegt und dadurch in seinem Umfange in unliebsamer Weise beeinträchtigt. Dieser Uebelstand machte sich mit der ständig wachsenden Bedeutung der physikalischen Chemie immer mehr bemerkbar; eine durchgreifende Abhilfe war jedoch nur durch eine erneute Erweiterung der Institutsräume selbst herbeizuführen.

Diese Erweiterung wurde in letzter Zeit, dank dem Entgegenkommen des preussischen Kultusministeriums, erreicht. Ein im Jahre 1900 begonnener, im vorigen Jahre fertig gestellter umfangreicher Um- und Erweiterungsbau führte dem Laboratorium zwei neue, grosse, für 60 Praktikanten ausgiebigen Raum bietende chemische Arbeitssäle nebst zahlreichen Nebenräumen zu; gleichzeitig brachte derselbe durch eine Anzahl von Neueinrichtungen das Institut nach jeder Beziehung auf die Höhe der modernen Anforderungen. Jetzt konnten auch die oben erwähnten Räume des Nordbaues ihrem ursprünglichen Zwecke zurückgegeben werden, und der zeitige Leiter des Institutes, Herr Professor Anschütz, zögerte keinen Augenblick, durch passende Ausstattung derselben im Rahmen der verfügbaren Mittel die Lern- und Arbeitsgelegenheit für den Studierenden auch auf dem Gebiete der physikalischen Chemie dem heutigen Standpunkt entsprechend zu gestalten.

Was zunächst die verfügbaren Räumlichkeiten anlangt, so ist der den physikalisch-chemischen Arbeiten in erster Linie dienende Raum ein im erhöhten Erdgeschoss belegener, auf zwei Seiten durch je zwei breite Fenster vorzüglich erhellter, 12:10 m grosser Saal. In der Mitte desselben befinden sich zwei, je 6 m lange, 1 1/2 m breite Tische. Der eine dieser Tische ist in acht Arbeitsplätze für elektrochemische Arbeiten eingeteilt; ein jeder Platz besitzt neben Gas und Wasser die Anschlussklemmen für den Strom und für die Voltmeterleitung, einen Kurbelrheostaten und die nötigen Präcisions-Messinstrumente. Der zweite, nur mit Gas und Wasser versehene grosse Tisch, dient zu allgemeinen physikalisch-chemischen Arbeiten, zum Aufstellen grösserer Apparate u. s. w. An den Seiten des Saales, vor den Fenstern herlaufend, befinden sich acht Arbeitsplätze für Assistent und Praktikanten, zwei kleine Tische in der Mitte des Saales tragen Luftpumpe, Gebläse und Nebenapparate, sechs kleine und zwei grosse Abzüge, die letzteren ausser der Gasleitung auch mit Wasser- und Stromzufuhr ausgestattet, besorgen die Entfernung etwaiger lästiger Dämpfe. — An den grossen Arbeitssaal schliesst sich ein kleineres Zimmer an. Ein Glasverschlag in demselben bildet einen abgeschlossenen Wägeraum; auf zwei schweren Fenstertischen finden die Apparate zur Bestimmung der Leitfähigkeit nach Kohlrauschs Verfahren, bezw. die Nebenapparate zum Galvanometer ihre Aufstellung. Das Galvanometer selbst (System d'Arsonval-Edelmann

1) Herr Professor Abegg, der Schriftleiter dieser Zeitschrift, hat dem einen von uns die Anregung gegeben, über die am hiesigen chemischen Institut in den letzten Jahren erfolgte Einrichtung und Gestaltung des physikalisch-chemischen Unterrichts einen Bericht zu geben. Wir kommen in Nachfolgendem diesem Wunsche gern nach.

mit Fernrohrablesung) hat seinen Platz auf festem Wandkonsol. Im gleichen Zimmer findet sich noch ein Destillierapparat mit Gasheizung nach Paul zur Gewinnung der nötigen Mengen reinsten, zu Leitfähigkeits-Bestimmungen dienenden Wassers. (Siehe Plan, Fig. 155.)

Fig. 155.

Unter den beschriebenen Räumen, also im niederen Erdgeschoss, sind zwei in der Grösse ganz gleiche Räume hergerichtet; der kleinere als Laboratorium für Gasanalyse, der grössere Saal als Raum für thermochemische Arbeiten, Bestimmungen von Verbrennungswärmen u. s. f. Zugleich dient derselbe auch zur gleichzeitigen Anstellung gasanalytischer Versuche für eine grössere Anzahl von Praktikanten.

Im Oberstocke des gleichen Gebäudes finden wir zunächst das geräumige Dunkelzimmer für optische Arbeiten. Auf Wandtischen mit Kaminabzügen für den Dunst der Natronflammen sind zwei Polarisationsapparate neuester Lippichscher Konstruktion aufgestellt; ein feststehender grosser Mitteltisch ermöglicht die Benutzung anderweitiger, für gewöhnlich in dichten Glasschränken aufbewahrter optischer Instrumente. Neben zwei Spektrometern, einem Pulfrichschen Refraktometer, mehreren Spektroskopen enthält der Raum noch einen Polarisationsapparat nach Laurent, ein Polaristrobometer nach Wild, und, als sehr willkommene Demonstrationsobjekte für die allmähliche Entwicklung des Baus der betreffenden Apparate, von älteren Formen ein Mitscherlichsches Polarisationsinstrument, ein Robiquetsches und ein Saccharimeter nach Soleil. Gegenüber dem optischen Zimmer liegt ein dazu gehöriger Wägeraum. Ueber diesem endlich ist die photographische Werkstatt mit sehr gutem Apparat und der üblichen Ausrüstung gelegen.

Schon aus dem Vorstehenden ergiebt sich ein Ueberblick über die Ausstattung der Räume mit Apparaten; dass auch die wichtigsten Hilfs- und Nebenapparate, Ablesefernröhe, mehrere feine Kathetometer, Mikroskope für krystalloptische Untersuchungen, Goniometer u. s. w. nicht fehlen, braucht kaum erwähnt zu werden; einige Worte jedoch dürften noch am Platze sein über die zur Verfügung stehenden Formen und Abstufungen der elektrischen Energie.

Die ursprüngliche Absicht, durch Kuppelung einer Dynamomaschine mit einem ohnehin vor-

handenen sechspferdigen Ottoschen Gasmotor den nötigen Strom im Institute selbst zu erzeugen, wurde aufgegeben, da der Bezug von ausserhalb sich als nicht teurer, aber hinsichtlich der Mannigfaltigkeit der Verwendung als vorteilhafter erwies. Das etwa zwei Wegstunden entfernt gelegene Elektrizitätswerk „Berggeist" bei Brühl liefert dem Institute Wechselstrom mit einer Spannung von 5400 Volt, der im Keller des Hauses in besonderem, lediglich der Verantwortlichkeit des „Berggeist" unterstehendem Raume in Wechselstrom von 110 Volt umgewandelt wird. Dieser Wechselstrom treibt einen zehnpferdigen Elektromotor, an welchen eine Nebenschluss-Dynamomaschine mit einer Leistungsfähigkeit von 50 Amp. bei 120 Volt angeschlossen werden kann. Eine grosse, hauptsächlich zu Vorlesungszwecken dienende Akkumulatorenbatterie von 60 Zellen, sowie eine kleinere, speziell für den physikalisch-chemischen Arbeitssaal bestimmte Batterie von 14 Zellen zu je 54 Ampèrestunden erhalten durch den so erzeugten Gleichstrom ihre Ladung.

Die kleinere Batterie ist (siehe Plan) vor dem Eingang des Saales in dichtem, der Demonstration jedoch leicht zugänglichem Glasgehäuse aufgestellt; im Anschluss an dieselbe finden wir dann im Saale selbst zunächst ein Ampèremeter zur Kontrolle des Ladungsverlaufes, einen Zellenschalter für unabhängige Ladung einzelner Akkumulatoren, und endlich einen Linienwähler, der jedem Arbeitsplatz sowie den anderen Anschlussstellen im Haupt- und Nebenraum den Batteriestrom in Abstufungen von 4, 8, 16 und 24 Volt zuzuführen gestattet. Mit Hilfe verschiedener im Saale verteilter Anschlüsse können auch andere Stromformen und -stärken, nämlich a) der direkte Wechselstrom von 110 Volt, b) der Strom der Dynamomaschine, c) der Strom der grossen Batterie von 60 Zellen, in besonderen Fällen bequem zur Verwendung gelangen. — In gewisser Beziehung zu dieser elektrischen Einrichtung steht noch eine, gleichfalls durch den Elektromotor betriebene, im Maschinenraum untergebrachte Vorrichtung zur Herstellung flüssiger Luft nach dem englischen System von Hampson. Durch diesen Apparat, der ohne Mühe in kürzester Frist grosse Mengen flüssiger Luft erzeugt, eröffnet sich auch den verschiedenen physikalisch-chemischen Arbeiten in unserem Institut das Gebiet der tiefen Temperaturen. — Die elektrische Anlage wurde bezüglich der technischen Einzelheiten von der Allgemeinen Elektrizitäts-Gesellschaft in Berlin entworfen und ausgeführt; bis jetzt hat dieselbe nach jeder Beziehung tadellos gearbeitet.

Gehen wir nunmehr zu der Form des Unterrichtes in den physikalisch-chemischen Disziplinen über, so erschien es zweckmässig, den Unterricht in zwei Stufen zu zerlegen. Die erste, elementare, schliesst sich eng an die Ausbildung an, welche der Studierende in der anorganischen Abteilung des Institutes erhält. In Verbindung mit seinen analytischen Uebungen hat jeder Studierende unter Benutzung der elektrischen Einrichtungen eine bestimmte Anzahl verschiedener Elektroanalysen auszuführen und zugleich, vor der Ablegung der „Verbandsprüfung", die Ausführung bestimmter physikalisch-chemischer Messmethoden derart zu erlernen, dass er später, gelegentlich seiner wissenschaftlichen Abschlussarbeit, dieselben ohne Schwierigkeiten anzuwenden im stande ist. In einem, von den beiden Verfassern dieser Zeilen gemeinsam geleiteten, in jedem Semester stattfindenden Kurs ist hierzu Gelegenheit geboten.

In diesem Praktikum werden folgende Uebungen ausgeführt:

Bestimmungen des Molekulargewichtes aus der Dampfdichte nach a) Dumas, b) Hofmann, c) V. Meyer; aus der Gefrierpunktserniedrigung nach a) Eykman, b) Beckmann; aus der Siedepunkts-Erhöhung nach a) Beckmann, b) Landsberger.

Elektrische Messungen. a) Widerstandsmessungen an Drähten; b) Leitfähigkeitsbestimmungen von Elektrolyten, Ermittelung von Kapazitäten und Dissociations-Konstanten; c) Elektrometrische Messungen am Galvanometer; Herstellung von Normalelementen; Auswertung und Benutzung derselben.

Ferner findet noch ein besonderer Kurs über thermochemische Messungen statt. (Löb.)

Wünscht jemand die theoretischen Grundlagen der erlernten Methoden eingehender kennen zu lernen, so bietet eine einstündige Vorlesung über „Physikalisch-chemische Messmethoden" (Löb) hierzu die Gelegenheit. Diese obligatorische Minimalausbildung nach praktischer Seite hin erscheint für denjenigen Chemiker genügend,

der sich später etwa organischen, nicht speziell physikalisch-chemischen Aufgaben widmen will, besonders wenn, wie hierorts üblich, durch ein für Anfänger bestimmtes Praktikum im physikalischen Institut ein allgemeiner Einblick in das Wesen der physikalischen Messbestimmungen bereits gewonnen wurde.

Ein weiteres Eindringen in die physikalische Chemie bleibt alsdann dem Einzelnen überlassen, mag ihn Interesse für die Sache zu weiteren theoretischen Studien treiben, mag er auf diesem Gebiete auch seine wissenschaftliche Abschlussarbeit ausführen wollen. Für diese Ausbildung sorgen folgende Vorlesungen: Ausser dem fortlaufenden Jahreskolleg über „Physikalische Chemie" (Löb), welches das ganze Gebiet theoretisch behandelt, führen je eine, alle zwei Semester wiederkehrende Spezialvorlesung über „Polarimetrie und Refraktometrie" (Rimbach) und Elektrochemie (Löb) in die betreffenden Materien eingehender ein. Für wissenschaftliche Arbeiten stehen alsdann die Mittel des Instituts unbegrenzt zur Verfügung.

Die gute, ständig wachsende Frequenz an Zuhörern und Praktikanten spricht dafür, dass die gewählte Form des Unterrichts Anerkennung findet. Auch die Neigung zum wissenschaftlichen Arbeiten auf diesem Gebiete beginnt, obgleich die Arbeitsgelegenheit erst seit kurzer Zeit gegeben werden konnte, recht erfreulich hervorzutreten. Eine Anzahl älterer Praktikanten haben Untersuchungen begonnen, von denen einige auf dem Gebiet der Elektrochemie, einige auf dem der Polarimetrie sich bewegen. —

Man hat gelegentlich die Frage aufgeworfen, ob es besser sei, die Pflege der in den letzten Jahrzehnten an Bedeutung immer mehr hervortretenden physikalischen Chemie Sonderinstituten zuzuweisen, oder die bestehenden chemischen Laboratorien mit Apparaten und Lehrkräften derart auszurüsten, dass sie zur Bewältigung auch dieser neuen Aufgabe genügen. Eine Entscheidung in dieser Frage ist nicht leicht; und es soll hier auf eine Erörterung derselben nicht eingegangen werden. Nur darauf mag hingewiesen sein, dass ein so kompetenter Beurteiler, wie Ostwald, gelegentlich der Beschreibung seines neu erbauten Institutes gerade in der Vereinigung des physikalisch-chemischen Laboratoriums mit einer analytischen und womöglich einer organisch-präparativen Abteilung diejenige Form sieht, welche für guten Erfolg auch des physikalisch-chemischen Unterrichtes am meisten Gewähr bietet. In der That finden wir bei den von Landolt-Berlin und Ostwald-Leipzig geleiteten physikalisch-chemischen Instituten diese Vereinigung der verschiedenen Zweige der Chemie durchgeführt.

Unsere Hochschule besitzt kein eigentlich physikalisch-chemisches Institut, die erwähnte Vereinigung ist demnach hier von vornherein gegeben. Nach den bisherigen Resultaten dürfen wir wohl hoffen, dass die Angliederung des neuen Unterrichts- und Forschungszweiges an den alten, kräftigen Stamm in der gewählten Form gute Früchte tragen wird.

(Eingegangen: 13. Juni.)

IX. Hauptversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft

am 9. und 10. Mai 1902 zu Würzburg.

Erste Sitzung, Freitag, den 9. Mai, vormittags 9 Uhr.

Teilnehmer an der Hauptversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft zu Würzburg.

Ehrengäste.

Herr Regierungspräsident, Excellenz v. Kobell-Würzburg, Herr Rektor magnif., Prof. Dr. Martin Schanz-Würzburg, Herr Prof. Dr. Wilken-Würzburg, Herr I. Bürgermeister, Hofrat Michel-Würzburg, Herr II. Bürgermeister M. Ringelmann-Würzburg, Herr Justizrat Dr. J. Thaler-Würzburg, Herr Reichsrat Freiherr v. Guttenberg-Würzburg, Herr Prof. Dr. Max v. Frey-Würzburg, Herr Prof. Dr. Wien-Würzburg, Herr Ingenieur Bender-Würzburg, Herr Prof. Dr. Paul-Berlin (Reichs-Gesundheitsamt), Regierungsrat Dr. Hafner-Berlin (Kaiserl. Patentamt), Regierungsrat Dr. Regelsberger-Berlin (Kaiserl. Patentamt), Regierungsrat Dr. Sachse-Berlin (Kaiserl. Patentamt).

Teilnehmer.

Prof. Dr. R. Abegg-Breslau, Dr. Ament-Würzburg, Dr. Askenasy-Wien, Dr. Blagden-Mannheim, Dr. E. Baur-München, Dr. Brode-Karlsruhe, Dr. Jean Billitzer-Göttingen, Dr. Max Bodenstein-Leipzig, Dr. G. Bodländer-Braunschweig, Direktor Dr. H. T. Böttinger-Elberfeld, Dr. Brand-Giessen, Prof. Dr. G. Bredig-Heidelberg, Dr. Max Buchner-Mannheim, Dr. A. Coehn-Göttingen, Prof. Dr. Ernst Cohen-Amsterdam, cand. chem. Cottrell-Leipzig, Dr. Crotogino-Stolberg (Rheinland), Dr. H. Danneel-Aachen, Prof. Dr. Descoudres-Würzburg, Dr. A. Dietzel-Pforzheim, Prof. Dr. Döltz-Clausthal, Dr. Denso-Dresden, Dr. Drucker-Leipzig, Prof. Dr. P. Dutoit-Lausanne, Prof. Dr. K. Elbs-Giessen, Dr. Moritz Eckardt-Höchst a. M., Dr. Richard Escales-München, Victor Engelhardt-Wien, Dr. Englisch-Stuttgart, Dr. Finkelstein-Bernburg, Dr. Franz Fischer-Freiburg i. Br., Prof. Dr. Foerster-Dresden, cand. chem. F. Fränkel-Heidelberg, Dr. Rud. Frank-Berlin (Grunewald), Prof. Dr. Martin Freund-Frankfurt a. M., Dr. H. Friedländer-Leipzig, Dr. Geipert-Karlsruhe, Dr. Glaser-Karlsruhe, Dr. Giesel-Braunschweig, Dr. Hans Goldschmidt-Essen, Dr. Gräfenberg-Göttingen, Dr. Gros-Leipzig, Prof. Dr. Fritz Haber-Karlsruhe, Oskar Hahn-Leipzig, Holtsmark-Christiania, Dr. Haagn-Hanau, Dr. Hand (in Firma Kuhnheim & Co.), Nieder-Schöneweide bei Berlin, Dr. G. W. Heimrod-Leipzig, Prof. Dr. Hachija-Karlsruhe, Ingenieur Hess-Nürnberg, Dr. Harms-Würzburg, Prof. Dr. A. Hantzsch-Würzburg, Prof. Dr. Hartmann-Frankfurt a. M., Franz Hasslacher-Frankfurt a. M., Dr. F. Henrich-Erlangen, W. C. Heraeus-Hanau, Geh. Regierungsrat Prof. Dr. Hittorf-Münster, Prof. Dr. J. H. van't Hoff-Charlottenburg, Dr. H. J. van't Hoff-Rotterdam, Prof. Dr. W. Jaeger-Charlottenburg, Dr. Eduard Jordis-Erlangen, L. Kaufmann-Aachen, Dr. Karl Kellner-Wien, cand. phys. Kempf-Würzburg, cand. phys. Kempken-Würzburg, Dr. Knietsch-Ludwigshafen (Badische Anilin- und Soda-Fabrik), Dr. Arthur Kötz-Göttingen, Prof. Dr. F. W. Küster-Clausthal, cand. chem. W. Kyper-Würzburg, Dr. F. v. Lack-Göttingen, Prof. Dr. M. Le Blanc-Karlsruhe, Dr. M. Lehmann-Würzburg, Prof. Dr. Lepsius-Griesheim, Lessing-Nürnberg, C. Liebenow-Berlin, Dr. Ley-Würzburg, Dr. Walther Löb-Bonn, Dr. Robert Luther-Leipzig, Dr. Paul Marquart-Bettenhausen-Cassel, Maurice Meniotte-Karlsruhe, Prof. Dr. Medicus-Würzburg, Oskar v. Miller-München, Dr. E. Müller-Dresden, Müller v. Berneck-Höchst, Dr. Wolf Müller-Freiburg i. Br., Prof. Dr. W. Nernst-Göttingen, Dr. Y. Osaka-Göttingen, Dr. Overton-Würzburg, Geh. Hofrat Prof. Dr. W. Ostwald-Leipzig, W. Pfanhauser-Wien, Pfleger-Frankfurt a. M., Dr. W. Pip-Darmstadt, Dr. Fr. Quincke-Leverkusen, Dr. W. Rathenau-Berlin, Dr. Rehländer-Griesheim, Dr. C. Reimarus-Berlin, Dr. Herm. Reisenegger-Gersthofen, Dr. Reitzenstein-Würzburg, Dr. Rotmund-Göttingen, Rieder-Zürich, Dr. Riesenfeld-Göttingen, Prof. Dr. W. Roser-Höchst, cand. chem. Schäfer-Würzburg, Dr. C. Schaum-Marburg, Dr. Schenk-Marburg, Sack-Karlsruhe, Dr. Sauer-Zwingenberg, G. Siebert-Hanau, Dr. Seitz-Würzburg, Dr. Oskar Schmidt-Zürich, Dr. Schönherr-Ludwigshafen (Badische Anilin- und Soda-Fabrik), Dr. Specketer-Griesheim, Dr. Ludwig Strasser-Hagen i. W., Arnold Teichfeld-Warschau, Prof. Dr. J. Tafel-Würzburg, Dr. Taussig-Zürich, Dr. Traumann-Würzburg, Dr. Vaubel-Darmstadt, Dr. G. N. Vis-Schweizerhalle-Basel, Dr. E. Voegelen-Würzburg, Ingenieur Vogelsang-Dresden, Prof. Dr. Julius Wagner-Leipzig, Dr. Weber-Griesheim, Prof. Dr. Wilh. Wislicenus-Würzburg, Ernst Wilke-Heidelberg, Dr. v. Wirkner-Schalke i. W., Dr. Richard Zsigmondy-Jena, Dr. Zettel-Baden (Schweiz).

Damen.

Frau Dr. Askenasy-Wien, Frau Prof. Dr. Döltz-Clausthal, Frau V. Engelhardt-Wien, Frau Dr. Giesel-Braunschweig, Frau Prof. Dr. Hantzsch-Würzburg, Frau Dr. Kellner-Wien, Frau Dr. Seitz-Würzburg, Frau Prof. Dr. Wien-Würzburg, Frau Prof. Dr. Wislicenus-Würzburg.

Pressvertreter.

Würzburger Generalanzeiger, Neue Würzburger Zeitung.

Stenograph.

Herr Parlaments-Stenograph Bäckler-Berlin.

ANSPRACHEN.

I. Vorsitzender Herr J. H. van't Hoff-Charlottenburg: Meine verehrten Damen und Herren! Es freut mich sehr, Sie hier so zahlreich anwesend zu sehen, und ich beehre mich, Sie im Namen der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft zu begrüssen. Wenn wir zur Einleitung einen Rückblick werfen auf das vergangene Vereinsjahr, so haben wir allen Grund, uns über die Entwicklung der Gesellschaft in jeder Hinsicht zu freuen. Die Zahl unserer Mitglieder ist in langsamem, aber stetigem Wachsen begriffen und hat nunmehr die 600 überschritten und etwa 650 erreicht. Dann hat auch unsere Zeitschrift unter der sachkundigen Leitung von Professor Abegg sich bedeutend ausgedehnt und bereichert.

Unsere Schenkung an das Hofmann-Haus, womit wir beabsichtigen, die deutsche elektrochemische Industrie durch eine Sammlung von elektrochemisch dargestellten Präparaten vertreten zu sehen, ist unter der Führung des Professor Meyerhoffer in stetigem Wachstum begriffen, und wir haben 22 Schenkungen von 45 Präparaten zu verzeichnen; besonders habe ich bei dieser Gelegenheit dem Professor Tafel zu danken für die letzte, höchst wertvolle Schenkung, und ich möchte bei dieser Gelegenheit mitteilen an diejenigen,

welche in der Lage sind, derartige elektrochemische Präparate uns für die Sammlung zu schenken, dass wir grossen Wert darauf legen, diese Sammlung in regelmässiger Entwicklung zu halten.

Dann kann als ein erfreuliches Zeichen angesehen werden, dass unsere Gesellschaft der Entwicklung bedarf, dass wir uns nicht auf das enge Gebiet der Elektrochemie beschränken müssen, sondern das Gesamtgebiet der angewandten physikalischen Chemie in Angriff zu nehmen haben. Es giebt mehrere Industrieen, wie die Metallindustrie, zumal die Stahlindustrie, die Schwefelsäure-Industrie u. s. w., wo die physikalische Chemie befruchtend eingegriffen hat; die Anregung zu einer Entwicklung der Gesellschaft in diesem Sinne ist bekanntlich von Herrn Geheimrat Ostwald ausgegangen und hat schon ihren Ausdruck gefunden in unserer Tagesordnung, wo Sie mehrere Themata finden werden, die nicht direkt elektrochemisch sind.

Dann hat unsere Gesellschaft noch in anderem Sinne fruchtbringend gewirkt. Wir können die Begründung einer Schwestergesellschaft verzeichnen. In Amerika, in Philadelphia, fand am 2. April die erste Sitzung der amerikanischen Electro-chemical Society statt, und damit haben wir einen weiteren Anlass bekommen, uns in Verbindung mit der neuen Welt zu stellen. Deshalb hat der Vorstand für dieses Jahr beschlossen, einen Sachverständigen zu erwählen, um den persönlichen Kontakt mit der amerikanischen Elektrochemie durch eine Reise nach Amerika zu fördern.

Bei diesem vielen Guten habe ich leider auch zu verzeichnen, dass die Gesellschaft von schweren Verlusten unter ihren Mitgliedern nicht frei geblieben ist. In Hamburg verschied Herr von Ohlendorff, Kaufmann, in Griesheim Herr Direktor Lang von der Gesellschaft „Elektron", schliesslich in Mannheim Herr Kommerzienrat Mohr sen., der Chef der Firma Mohr & Federhaff.

Bei dieser Trauerkunde ist es uns doppelt wertvoll, dass unser Senior und Ehrenpräsident Professor Hittorf in unserer Mitte weilt. Ich habe zu verzeichnen, dass unser Senior vor kurzem mit seiner humorvollen Rüstigkeit seinem fünfzigjährigen Amtsjubiläum durch seine Abwesenheit entgangen ist. (Heiterkeit.) Die Elektrochemische Gesellschaft hat es sich aber nicht nehmen lassen, durch eine kleine Adresse mit beigefügten Photographieen den Jubilar zu beglückwünschen. Indem ich die Gesellschaft bitte, sich von den Sitzen zu erheben zu Ehren derjenigen, welche wir verloren, bitte ich Sie, das gleichzeitig zu thun zu Ehren desjenigen, den wir noch haben. (Die Anwesenden erheben sich.)

Ich erkläre nunmehr die Hauptversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft für eröffnet mit den besten Wünschen für einen gedeihlichen Erfolg der Sitzungen.

Herr Regierungspräsident von Kobell: Meine sehr verehrten Damen und Herren! Gestatten Sie, dass ich die Hauptversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft in den Mauern Würzburgs namens der Regierung der Kreise Unterfranken und Aschaffenburg auf das herzlichste begrüsse und willkommen heisse. Ich wünsche allen Ihren Verhandlungen den besten Erfolg. (Lebhafter Beifall.)

Herr Bürgermeister Hofrat Michel: Hochverehrte Damen und Herren! Namens der Stadt Würzburg und in deren Auftrag gestatte ich mir, Sie aufs wärmste zu begrüssen und Ihnen gleichzeitig auf das herzlichste dafür zu danken, dass Sie die Stadt Würzburg der Ehre gewürdigt haben, die IX. Hauptversammlung der Elektrochemischen Gesellschaft bei sich aufzunehmen. Meine sehr verehrten Damen und Herren! Die Universitätsstadt Würzburg und deren Vertretung, durchdrungen von der Ueberzeugung, dass die Wissenschaft einen hervorragenden Teil der Lebenskraft bildet, die das Blühen und Gedeihen und die Wohlfahrt der Nationen begründet, folgt mit regstem Interesse Ihren Verhandlungen und Bestrebungen. Der Bestand Ihrer Gesellschaft ist zwar noch kurzen Datums; gleichwohl kann dieselbe, wie aus den einleitenden Worten des Herrn Vorsitzenden zu entnehmen, auf erfreuliche Erfolge schon zurückblicken. Möge auch die heutige Versammlung sich ihren Vorgängerinnen würdig an die Seite stellen, möge dieselbe wesentlich beitragen zur Hebung und Förderung Ihrer Bestrebungen, mögen aber auch die Stunden, die nach ernster und inhaltlich Ihrer Tagesordnung sehr angestrengter Arbeit der Geselligkeit und dem Vergnügen gewidmet werden, sich nach jeder Richtung so gestalten, dass Sie eine recht angenehme Erinnerung an die Stadt Würzburg mit in Ihre Heimat nehmen, derselben auch in der Folge freundlichst gedenken und in Zukunft wieder auch die Stadt Würzburg mit Ihrem Besuche beehren.

In diesem Sinne seien Sie uns, meine hochverehrten Damen und Herren, in unserer Stadt Würzburg auf das wärmste und herzlichste willkommen. (Lebhafter, anhaltender Beifall.)

Herr Rektor Magnificus Professor Dr. von Schanz: Hochzuverehrende Damen und Herren! Als derzeitiger Rektor heisse ich im Namen der Universität die verehrlichen Mitglieder der Elektrochemischen Gesellschaft auf das herzlichste willkommen. Mit besonderer Freude erfüllt es uns, dass es Ihnen gefallen hat, in diesem Universitätsinstitute zu tagen. Welche hohe Ehre Sie uns damit erwiesen haben, wissen wir alle zu würdigen. Auch uns Laien ist bekannt, welche berühmten Forscher die Elektrochemische Gesellschaft in sich vereinigt. Ich erinnere nur an die weltbekannten Celebritäten van't Hoff, Nernst, Ostwald, anderer glänzender Namen nicht zu gedenken. Aber auch Hoffnungsfreude schwellt unsere Herzen. Wir ahnen schon jetzt, welche reichen Ideen in diesen Tagen von Ihnen ausstrahlen werden, und da hoffen wir, dass der Sonnenglanz Ihrer Ideen auch unsere Alma Julia durchleuchten wird. Seien Sie im voraus des wärmsten Dankes für die reichen Anregungen, die Sie uns geben werden, versichert. Um Ihnen aber wenigstens eine kleine Aufmerksamkeit zu erweisen, hat der akademische Senat auf meinen Antrag beschlossen, dass Ihnen am Sonntag Vormittag von 10 bis 1 Uhr alle unsere Institute und Attribute zur Besichtigung offen stehen. Ein gedruckter

Führer wird Ihnen auf meine Anordnung hin in die Hand gegeben werden. Nochmals ein Willkommgruss aus tiefstem Herzensgrund! (Lauter, anhaltender Beifall.)

Herr Professor Dr. Hantzsch: Hochansehnliche Festversammlung! Als Vorsitzender des Ortsausschusses der Würzburger Chemiker habe ich die Ehre, Sie in meinen Räumen herzlich willkommen zu heissen, und ich kann nur sagen, ohne den Herren Vorrednern zu nahe zu treten: von allen denen, die gesprochen haben, ist unser Willkommengruss der natürlichste, unmittelbarste; wir haben das intensivste Interesse, auf uns kommen diese Anregungen, die die reiche Fülle der Vorträge erwarten lässt.

Wenn ich meinen Hörsaal überblicke, so kann auch ich sagen: freudiger Stolz erfüllt mich. Die glänzendsten Namen sind hier vertreten, die genannt worden sind, und die wir eigentlich so nicht nennen. Es ist vertreten Physik und Chemie, es ist vertreten Wissenschaft und Technik. Und Sie, meine Herren von der Elektrochemie, Sie haben jetzt zu der Zeit, wo die Zersplitterung sich immer mehr und mehr geltend zu machen drohte, den Vorzug, durch Verallgemeinerung Ihres Programms unsere Wissenschaft der Einheit wieder näher zu bringen.

Die Energie, mit der man eine solche Versammlung begrüsst, setzt sich, wie jede Energie, meine Herren, eigentlich aus zwei Faktoren zusammen: aus dem Kapazitätsfaktor und dem Intensitätsfaktor. Aber Kapazitätsfaktoren sind unter gewissen Bedingungen wenig beliebt; sie würden in der Fülle der Worte und in der Länge meiner Rede den Ausdruck finden. Intensitätsfaktoren haben, wie Sie alle wissen, das unmittelbar für sich, dass unsere Sinne auf sie eingestellt sind. So hoffe ich, dass der Ton meiner kurzen Rede genügt, um die Intensität der Wärme, mit der ich Sie herzlich willkommen heisse, auch zum Ausdrucke zu bringen. Also herzlich willkommen in diesem Hörsaal! (Lebhafter Beifall.)

Herr Dr. Quincke: Hochverehrte Herren! Namens des Vereins Deutscher Chemiker und im besonderen Auftrage des I. und II. Vorsitzenden, des Herrn Medizinalrat Merck-Darmstadt und des Herrn Direktor Dr. Duisberg-Elberfeld, habe ich Ihnen den verbindlichsten, herzlichsten Dank für die liebenswürdige Einladung zur hiesigen Tagung auszusprechen. Ich habe Ihnen zugleich die besten Wünsche des Vereins Deutscher Chemiker für eine gedeihliche Entwicklung der Verhandlungen in Würzburg darzubringen, und ich habe damit endlich zu verbinden die herzlichste Einladung zu unsrer Düsseldorfer Tagung, die vom 21. bis 24. Mai, also in 14 Tagen, stattfinden wird. Ich möchte besonders darauf aufmerksam machen, dass wir dort in der Lage sind, die rheinischen und rheinisch-westfälischen Bezirke nicht nur durch die Ausstellung vorzuführen, sondern besonders auch durch eine Anzahl von Ausflügen in die hervorragendsten Werke sowohl der chemischen wie der Eisenindustrie, und es wird uns sehr freuen, eine recht grosse Anzahl von Herren dort begrüssen zu können. (Beifall.)

Vorsitzender: Ich habe namens der Gesellschaft den Herren Vorrednern zu danken für die freundlichen Worte, die sie uns überbracht haben.

Dass die bayerische Regierung, deren Interesse für die Wissenschaft uns allen bekannt ist, durch Ihre persönliche Anwesenheit (zu Herrn Regierungspräsidenten von Kobell) sich vertreten lässt, erfüllt uns mit berechtigtem Stolze, und (sich zu Herrn Bürgermeister Michel wendend) dass Sie, Herr Bürgermeister, uns persönlich begrüsst haben, auch dafür sind wir sehr dankbar. Ich möchte beifügen, dass die Tagung von Würzburg mir eine besonders sympathische ist. Ich stehe nämlich schon lange mit Würzburg in Beziehung. Es ist eine kleine Jugenderinnerung, die die Beziehungen einleitete. Eine Arbeit, die holländisch geschrieben war, und die nicht so durchdrang, wie man das in der Jugend wünscht, wurde hier übersetzt und bekam ein gutes Wort mit von Wislicenus, damals Direktor hier von diesem selben Laboratorium. Und so kann ich sagen, dass der kleine Feldzug, der hier mit meinem Präsidium in Würzburg abschliesst, von Würzburg auch ausgegangen ist. Der Universität, die sich hier hat vertreten lassen durch den Rektor und durch den Vorstand des Laboratoriums, habe ich auch meinen besonderen Dank darzubringen dafür, dass wir hier in diesen schönen Räumen unsere Sitzungen abhalten können. (Sich zu Herrn Dr. Quincke wendend:) Sie schliesslich haben den Verein der Deutschen Chemiker vertreten, und ich glaube, es ist das erste Mal, dass hier bei einer Begrüssungsansprache auch ein Verein sich vertreten lässt, und ich möchte das als gutes Zeichen betrachten. Es ist ein Bild der deutschen Einheit, dass wir uns nicht als Konkurrenten gegenüberstehen, sondern uns wie Freunde einander nahe kommen. Wir haben jetzt hier sozusagen einen Verein von Vereinen durch Ihre Anwesenheit, durch Ihre Ansprache begründet. (Heiterkeit.)

Ich glaube, wir können jetzt in die Tagesordnung eintreten.

GESCHÄFTLICHE VERHANDLUNGEN [1]).

Freitag Vormittag-Sitzung.

II. Vorsitzender Herr Dr. Böttinger-Elberfeld: Meine verehrten Damen und Herren! Unseren Gepflogenheiten und unserem bisherigen Herkommen entsprechend, gestatte ich mir in meiner Eigenschaft als II. Vorsitzender Ihrer Gesellschaft, Ihnen den Geschäftsbericht des Vorstandes für das verflossene Jahr zu erstatten.

Ich werde, besonders im Hinblick auf die so ausserordentlich reiche Tagesordnung und auf das wesentlich

1) Der besseren Uebersicht halber bringen wir die gesamten geschäftlichen Verhandlungen, die sich auf die beiden Verhandlungstage verteilt haben, hintereinander. Die Redaktion.

interessantere Material, das für Sie auf unserer Speisekarte vorbereitet steht, mich möglichst kurz fassen. Ich möchte zunächst hervorheben, dass der Vorstand beschlossen hat, in diesem Jahre von dem bisher üblichen Modus abzuweichen und die Besprechung über den Bericht auf den Nachmittag, die Beschlussfassung auf den morgigen Vormittag zu Beginn der Sitzung zu vertagen, damit die Herren in der Lage sind, auf Grund des Berichtes und auf Grund der Ihnen von mir mitzuteilenden Beschlüsse oder Vorschläge des Vorstandes in aller Ruhe an die einzelnen Fragen heranzutreten und dazu Stellung zu nehmen.

Was die Thätigkeit des Vorstandes anlangt, so haben in dem letzten Jahre drei Sitzungen stattgefunden. Es waren dies sämtlich Sitzungen von ganz besonderer Bedeutung, da dort weitgehendes und schwerwiegendes Material zur Beschlussfassung vorlag. In allererster Linie trat die Frage der Aenderung der Statuten an uns heran. Es liegen hier die neuen Statutenentwürfe, die nach der Versammlung verteilt werden, resp. bitten wir die Herren, sie hier in Empfang zu nehmen. Es sind hier besonders einzelne Punkte hervorzuheben, hauptsächlich die teilweise Neuorganisation der Gesellschaft, hervorgerufen durch die Notwendigkeit, dass wir uns als juristische Person konstituieren. Es ist das deshalb wünschenswert und notwendig, da wir durch Beteiligung an dem Besitz der Zeitschrift einmal in die Lage kommen könnten, die Hilfe der Gerichte in Anspruch zu nehmen. Es könnte der Fall eintreten, dass die Gesellschaft in gerichtliche Verhandlungen verwickelt werden würde, und sie wäre dann nicht in der Lage, ihre Rechte wahrzunehmen, weil sie nicht nach dem neuen Bürgerlichen Gesetzbuche als juristische Person eingetragen ist. Zufolge der Bestimmung in dem § 57 des Neuen Bürgerlichen Gesetzbuches ist es aber auch wünschenswert, dass der Vorstand sich etwas anders konstituiert, und zwar, dass wir einen engeren und einen erweiterten Vorstand bilden, da sonst die Notwendigkeit vorliegt, dass bei jeder Abänderung des Vorstandes der gesamte Vorstand als solcher in einem notariellen Protokoll die Abänderung bei Gericht anmeldet, dass auch bei allen wichtigen Verhandlungen, in denen der Vorstand die Gesellschaft zu vertreten hat, der Gesamtvorstand die hierauf bezüglichen Beschlüsse zu fassen, resp. zu unterzeichnen hat. Wir möchten Ihnen deshalb vorschlagen, dass, analog wie das bei anderen Gesellschaften der Fall ist, der Vorstand sich konstituiert aus dem I. Vorsitzenden, dem II. Vorsitzenden und dem Schatzmeister, die also die Vertretung der Gesellschaft nach aussen bilden, während die bisherigen Mitglieder des Vorstandes zusammen mit diesen Herren als geschäftsführender Ausschuss wirken.

Es ist ferner in dem Statut eine Aenderung vorgenommen, indem die Mitgliederbeiträge von 15 auf 20 Mk. erhöht werden — es unterliegt dieser Antrag Ihrer Beschlussfassung und Genehmigung —, ferner die Kosten für die Zeitschrift für Nichtmitglieder von 16 auf 20 Mk. und der Beitrag für diejenigen Mitglieder, welche die lebenslängliche Mitgliedschaft unserer Gesellschaft erwerben wollen, analog der Erhöhung der Jahresbeiträge von 250 auf 300 Mk.

Die Notwendigkeit für diese Erhöhung der Beiträge und für diese Stärkung unserer finanziellen Position ist gegeben durch die Beschlüsse wegen erweiterter Ausdehnung der Zeitschrift und durch die grösseren Aufwendungen für die Zeitschrift. Wir werden bei Punkt 9 der geschäftlichen Tagesordnung, Bericht der Zeitschriftkommission, näher darauf zurückkommen.

Es hat sich ferner als wünschenswert herausgestellt, und auch dazu bedürfen wir Ihrer Zustimmung, dass den Mitgliedern des Vorstandes und denjenigen Mitgliedern unserer Gesellschaft, auch eventuell Nichtmitgliedern, die im Interesse unserer Gesellschaft oder im Auftrage unserer Gesellschaft Reisen unternehmen oder sonst von Hause abwesend sind, Tagesgelder gegeben werden. Es ist vom Vorstande allseitig anerkannt worden, dass es mit grossen Schwierigkeiten verbunden sein könnte, einzelne Herren, deren Mitwirkung für unsere Gesellschaft von ausserordentlicher Tragweite, von ausserordentlicher Bedeutung und grossem Werte wäre, zu gewinnen, wenn man den betreffenden Herren auch noch finanzielle Opfer auferlegen sollte. Es wurde aber auf der anderen Seite anerkannt, dass es nicht thunlich sei, einzelnen Herren Diäten oder Reisespesen-Vergütung zu gewähren, anderen Herren nicht, und es würde deshalb auch nicht angängig sein, dass einzelne Herren auf derartige Bezüge Verzicht leisten; es würden sonst peinliche Situationen leicht entstehen können. Es sollen aber nur die effektiven nackten Auslagen ersetzt werden, und dieselben bestehen in Vergütung der Eisenbahnfahrkosten II. Klasse, sowie Tagesgeldern von 6 Mk., oder, sofern Abwesenheit von zu Hause und Uebernachten damit verbunden ist, 12 Mk. Die finanzielle Tragweite, die jedenfalls nicht sehr bedeutend sein wird in Rücksicht auf die Gestaltung unserer Finanzen, wird Ihnen der Herr Schatzmeister in seinem Bericht näher beleuchten.

Ein weiterer Antrag, der Ihnen zur Genehmigung unterbreitet werden wird, ist die Verlegung des Geschäftsjahres. Die Zeitschrift wird ausgegeben für das Kalenderjahr, das Geschäftsjahr unserer Gesellschaft geht von Juli bis Juli. Es ist das mit gewissen Unzuträglichkeiten verbunden, und da die meisten Gesellschaften ihr Geschäftsjahr mit dem Kalenderjahr in Uebereinstimmung bringen, bitten wir Sie auch, entsprechend Ihre Zustimmung zu diesem Antrage zu geben.

Als zweiter Punkt steht auf der geschäftlichen Tagesordnung die Aenderung der Ziele und des Namens der Gesellschaft. Es ist, wie der Herr Vorsitzende Ihnen schon mitgeteilt hat, seitens des Herrn Geheimrat Ostwald der Antrag gestellt worden, eine weitere Ausdehnung der Ziele der Gesellschaft vorzunehmen, die Thätigkeit der Gesellschaft nicht ausschliesslich auf die Elektrochemie zu beschränken, sondern, wie das auch jetzt bereits der Fall ist, sie auszudehnen auf die gesamte angewandte physikalische Chemie. Der Vorstand als solcher hat diesen Antrag mit grosser Freude begrüsst und empfiehlt der verehrlichen Gesellschaft die Annahme desselben.

Dagegen ist hinsichtlich des Namens eine Einigung des Vorstandes nicht erzielt worden. Es waren einige der Herren der Ansicht, dass auch unter der alten Bezeichnung, unter dem alten Titel und sozusagen unter der Firma der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, die sich gut eingebürgert hat, die weiteren Ziele und das ausgedehntere Arbeitsfeld in Angriff genommen werden können. Andere Herren haben sich dem Antrage des Herrn Geheimrat Ostwald angeschlossen, der dahin ging, die Gesellschaft entweder die „Deutsche Bunsen-Gesellschaft" oder die „Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie" zu nennen. Eine Beschlussfassung ist darüber in dem Vorstande noch nicht getroffen, und es ist deshalb beschlossen worden, die ganze Frage der Jurisdiktion der Generalversammlung zu unterstellen. Die Besprechung über diese Frage wird also heute zu Beginn der Nachmittagssitzung stattfinden, während die Beschlussfassung darüber morgen früh vorgenommen wird. Ich darf dabei darauf aufmerksam machen, dass nach den Statuten für die Abänderung des Namens der Gesellschaft oder eine so wesentliche Abweichung —, die Zustimmung von zwei Drittel der anwesenden Mitglieder notwendig sein wird.

Den Bericht des Schatzmeisters wird der Herr Schatzmeister gemäss Vereinbarung zwischen uns im Anschluss an meinen generellen Bericht vortragen, um die Kontinuität zunächst nicht zu unterbrechen.

Als vierter Punkt steht auf der Tagesordnung die Entsendung eines Sachverständigen nach Nordamerika. Der Herr Vorsitzende hat Ihnen in seinem Berichte gesagt, dass der Vorstand beschlossen hat, einen Herrn nach Nordamerika zu entsenden. Er hat aber in der ihm eigenen hervorragenden Bescheidenheit es unterlassen, Ihnen mitzuteilen, dass er persönlich die Veranlassung dazu gegeben hat, nicht nur durch die Weiterführung der Anregung, sondern auch durch die hochherzige Stiftung eines Beitrages von 2000 Mk. zur Deckung der Kosten. (Lebhafter Beifall.) Diesen Betrag stellt uns Herr Professor van't Hoff persönlich zur Verfügung, und ich danke Ihnen, meine Herren, von Herzen für die Art und Weise, wie Sie auch Ihrerseits den Dank ausdrücken an unsern verehrten Vorsitzenden, einen Dank, dem der Vorstand und die Gesellschaft in ihrer Gesamtheit sich mit Freuden anschliesst. Nachdem Herr Professor van't Hoff in der letzten Sitzung im Dezember uns davon Mitteilung gemacht hatte, dass er diesen Entschluss gefasst hat auf Grund seiner jüngsten persönlichen Reise nach Amerika, auf Grund der Kenntnisse, die er dort erlangt hat, und die sachlich zu Gunsten der Gesellschaft noch weiter exploitiert werden können, hat der Vorstand beschlossen, Ihnen mitzuteilen, dass Herr Professor Haber aus Karlsruhe ersucht werden wird, dieses Ehrenmandat zu übernehmen, und ich habe die besondere Freude, Ihnen auch gleichzeitig mitteilen zu können, dass Herr Professor Haber dieses Mandat übernehmen und in allernächster Zeit, versehen mit weiteren Empfehlungen, die Reise antreten wird. Ich glaube, wir können jedenfalls hoch interessanten, wertvollen Berichten dieses verehrten Mitgliedes später entgegensehen.

Den Bericht über die Ortsgruppen wird Herr Professor Wagner dann — vielleicht im Anschluss an den Bericht des Herrn Schatzmeisters — Ihnen abstatten.

Zu Punkt 6 ist auf Antrag des Herrn Professor Ostwald beschlossen worden, die Herausgabe der Werke Bunsens zu unterstützen, und ich darf Herrn Geheimrat Ostwald dann vielleicht bitten, darüber kurz zu berichten. Zunächst kann ich Ihnen mitteilen, was den geschäftlichen Teil anbelangt, dass die Verlagsbuchhandlung die Forderung gestellt hat, dass ihr ein Betrag von 1000 Mk. zur Verfügung gestellt wird, dass sie aber dafür bereit ist, den Mitgliedern die einzelnen Nummern zu einem wesentlich ermässigten Preise gegenüber dem Bezugspreise durch die Buchhandlung zu übersenden. Eine Kommission, bestehend aus den Herren Geheimrat Ostwald, Professor Nernst und Dr. Marquart wird die weiteren Verhandlungen mit dem Verlagsbuchhändler dieserhalb zur Durchführung bringen.

Bezüglich der Herausgabe eines Generalregisters hat Herr Dr. Jordis aus Erlangen sich bereit erklärt, ein Generalregister für die ersten zehn Bände unserer Zeitschrift auszuarbeiten, wenn die Abnahme einer genügenden Anzahl von Exemplaren gesichert wird. Die Gesellschaft würde dann bereit sein, auch ihrerseits einen Zuschuss zu bewilligen, in der Gesamthöhe von 1500 Mk., es würde aber die Gewähr notwendig sein, dass mindestens 300 Exemplare zum Betrage von 20 Mk. pro Exemplar abgenommen werden. Wir würden deshalb die Herren Mitglieder bitten, und werden dieses Ersuchen auch in der Zeitschrift wiederholen, uns möglichst bald mitzuteilen, wer dieses Generalregister zu haben wünscht — das jedenfalls im Interesse des einzelnen sehr wertvoll sein wird —, damit wir sehen können, ob die 300 Exemplare gesichert sind.

Für die Hauptversammlung im Jahre 1903 hat der Vorstand beschlossen, Ihr Einverständnis einzuholen, dass dieselbe im nächsten Jahre in Berlin stattfindet. Wie Sie wissen, findet in der Woche nach Pfingsten, in der sogen. Pfingstwoche, der fünfte internationale Kongress für angewandte Chemie statt. Dieser Kongress wird zum ersten Mal in Deutschland tagen. Er war bis jetzt in Wien, gelegentlich der Pariser Ausstellung, und schon früher einmal, in Paris, ferner einmal in Brüssel, er findet alle vier Jahre statt. In Paris hat die Deutsche Chemische Gesellschaft im Verein mit mehreren anderen Gesellschaften, so der Gesellschaft zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie, dem Verein Deutscher Chemiker und unserer Gesellschaft die Einladung Deutschlands an den Internationalen Kongress überbracht, die Sitzung hier bei uns in Berlin abzuhalten. Es ist dies mit Freuden angenommen worden, und ich kann Ihnen jetzt schon mitteilen — Herr van't Hoff und ich gehören dem Ausschusse des Kongresses an —, dass die Beteiligung eine ausserordentlich rege und starke sein wird.

Es ist uns seitens des Präsidiums des Reichstages das Reichstagsgebäude zur Abhaltung der Kongress-

Sitzungen, Komissionsberatungen u. s. w. zur Verfügung gestellt, und es wird deshalb auch wünschenswert sein, und jedenfalls für unsere Mitglieder von grösstem Wert, infolge der vermehrten Anregung durch den Verkehr mit den verschiedenen anderen wissenschaftlichen Gesellschaften, dass auch wir unsere nächstjährige Generalversammlung gleichzeitig abhalten. Wir haben freilich die Bedingung daran geknüpft, dass die Leitung der Sektion für Elektrochemie unserer Gesellschaft übertragen wird, und da wir die Ueberzeugung haben, dass dies nicht nur gern geschieht, sondern seitens des Ausschusses des Kongresses selbst mit Freuden begrüsst wird, glauben wir, dass wir damit die Stellung der Elektrochemie am Kongresse wesentlich fördern. Wir werden dann an einem der Nachmittage den geschäftlichen Teil der Generalversammlung zur Erledigung bringen, während die wissenschaftlichen Arbeiten in der Sektion, anstatt wie sonst üblich, in der Generalversammlung der Gesellschaft stattfinden werden. Wir werden dadurch auch jedenfalls anregendere und intensivere Mitarbeit bekommen, und wir werden vor allem den Herren Mitgliedern die doppelte Reise für das nächste Jahr dann ersparen können, da wir doch annehmen können, dass die Mehrzahl der Herren jedenfalls dem Kongresse beiwohnen wird.

Bezüglich der Wahlen zum Vorstande habe ich Ihnen mitzuteilen, dass Herr Dr. Marquart, der erste und zweite Schriftführer, Herr Wilke und Herr Dr. Goldschmidt, sowie Herr Professor Elbs ausscheiden. Herr Wilke hatte schon vor zwei Jahren das Ersuchen an den Vorstand gerichtet, infolge seiner vielfachen sonstigen Thätigkeit und Inanspruchnahme von dem Mandat eines Mitgliedes des Vorstandes entbunden zu werden. Da aber der Vorstand sich bewusst war, wie sehr er Herrn Wilke Dank schuldig ist für seine ausserordentliche Thätigkeit, besonders in den allerersten Jahren im Interesse der Gesellschaft für die Arbeit, die er auch für die Bildung der Gesellschaft seiner Zeit geleistet hat, hatte der Vorstand Herrn Wilke gebeten, doch bis zum Ablauf seiner Mandatsperiode sein Mandat zu behalten. Wir hatten damals freilich die Hoffnung, dass Herr Wilke zu überreden sein würde, auch weiter unserm Vorstande anzugehören. Leider hat er uns aber die positive und bestimmte Erklärung abgegeben, dass dies für ihn nicht mehr möglich ist, so dass wir an Stelle des Herrn Wilke ein weiteres Mitglied zu wählen haben, und wir würden also die Vorschläge der Herren bei der Abstimmung morgen gern entgegen nehmen.

Bezüglich der Stellung des ersten Vorsitzenden bin ich in der für mich persönlich besonders betrübenden Lage, Ihnen mitteilen zu müssen, dass Herr Professor van't Hoff schon im letzen Jahre gebeten hatte, den Vorsitz jemand anderem zu übertragen, dass er nur auf unser dringendes Zureden sich bereit erklärte, auf ein weiteres Jahr den Vorsitz beizubehalten, dass Herr Professor van't Hoff aber dieses Jahr den bestimmten Wunsch ausgesprochen hat, man möge von seiner Wiederwahl als Vorsitzender Abstand nehmen. Herr Professor van't Hoff hat dies begründet erstens durch seine vielfache Inanspruchnahme, zweitens durch die grosse Arbeit, die ihm nunmehr auch obliegt durch den Internationalen Kongress. Vor allem aber hat Herr Professor van't Hoff der Anschauung Ausdruck gegeben, dass es im Interesse der Gesellschaft wünschenswert sein würde, wenn periodisch ein Wechsel im Vorsitz eintreten würde. Herr Professor van't Hoff äusserte sich auch besonders dahin, dass nach seiner Anschauung es im Interesse der Gesellschaft sein würde, wenn dieser Wechsel zwischen einem Mitgliede der Wissenschaft und zwischen einem Mitgliede der Industrie eintreten würde. Bisher haben wir vorzüglich prosperiert unter der Leitung eines Herrn der Wissenschaft, zuerst, wie Sie wissen, des Herrn Geheimrat Ostwald und jetzt seit vielen Jahren des Herrn Professor van't Hoff. Unter der Leitung dieser Herren ist die Gesellschaft erfreulich und erspriesslich gediehen, und es ist sehr zweifelhaft, ob der Vorschlag, den Herr Professor van't Hoff gemacht hat, wirklich im Interesse der Gesellschaft liegt. Der Vorstand hat aber beschlossen, den Antrag zu dem seinigen zu machen, und Sie, meine Herren, darum zu bitten, morgen an Stelle des Herrn van't Hoff einen anderen aus Ihrer Mitte zum ersten Vorsitzenden zu wählen.

Ich habe Ihnen nun noch über die Zeitschrift-Kommission kurz zu berichten. Die Kommission bestand aus Herrn Professor van't Hoff, aus Herrn Geheimrat Ostwald, Herrn Dr. Marquart, Herrn Professor Le Blanc und mir. Ich habe hier besonders zu betonen und auch dankbar anzuerkennen, dass die Verhandlungen mit dem bisherigen Hauptinhaber der Zeitschrift, mit dem Verleger Herrn Wilhelm Knapp in Halle, sich auf das angenehmste abgewickelt haben, dass wir seitens des Herrn Wilhelm Knapp das weitgehendste Entgegenkommen fanden, dass Herr Wilhelm Knapp sich gar nicht auf den Standpunkt gestellt hat, nur ausschliesslich ein Finanzunternehmen und eine Einnahmequelle aus der Zeitschrift zu machen, sondern dass er anerkannt hat, die Zeitschrift müsse auf die möglichste Höhe gebracht werden, und die Interessen der Gesellschaft seien in erster Linie zu wahren. Es ist auf Antrag der Redaktion als richtig anerkannt worden, dass die Ausdehnung der Zeitschrift nur stattfinden kann, wenn grössere Beträge zur Verfügung stehen, und besonders Beträge zur Honorierung von Mitarbeitern. Es ist deshalb beschlossen worden, die Zeitschrift auszudehnen auf einen Umfang von 104 Bogen jährlich, also zwei Bogen wöchentlich, und mindestens für die Redaktionsführung den Betrag von 3000 Mk. zu bewilligen, wobei der Herr Redakteur auch seinerseits die Verpflichtung übernommen hat, mindestens zehn Bogen jährlich aus eigener Feder der Zeitschrift zur Verfügung zu stellen. Es soll ferner der Betrag von 4000 Mk. in den Etat eingesetzt werden für die Honorierung von Mitarbeitern, und es soll der Zeitschrift-Kommission ausserdem noch ein Betrag von 1000 Mk. zur Disposition stehen, mit dem sie nach ihrer Wahl besonders hervorragende Arbeiten zu honorieren in der Lage ist.

Ueber die pekuniären Ergebnisse der Zeitschrift, wie sie sich bis jetzt gestellt haben, wird Ihnen nachher der Herr Schatzmeister Bericht erstatten. Wir können

Ihnen für die Zukunft auch auf dieser neuen Basis zunächst keinen grossen Ueberschuss in Aussicht stellen, auch ob eine Verzinsung des Kapitals überhaupt sich ergeben wird, das lässt sich zur Zeit noch nicht übersehen. Aber wir hoffen doch bestimmt, dass wir ohne Verlust werden abschliessen können. Nötig ist es — und diese besondere Bitte möchte ich jetzt an die Herren Mitglieder der Industrie und der Technik richten — dafür zu sorgen, dass die Zeitschrift mehr mit Inseraten bedacht wird, dass die grösseren Firmen es sich auch im Interesse unserer Gesellschaft zur Ehrenaufgabe machen, den rein kommerziellen Teil der Zeitschrift zu bedenken, denn das spielt für die finanzielle Gestaltung und für die finanzielle Sicherung des Unternehmens eine nicht unbeträchtliche Rolle.

Ich habe noch übersehen, Ihnen eine kurze geschäftliche Mitteilung zu machen, die ausserhalb der Thätigkeit des Vorstandes liegt. Nämlich die Direktion des Hofbräuhauses hat ersucht, Ihnen mitzuteilen, dass infolge des schlechten Wetters es nicht ratsam erscheint, das für heute Abend festgesetzte Fest im Hofbräuhause abzuhalten, da dort nur, wenn auch gedeckte, so doch seitlich offene Hallen vorhanden sind, und es ist beschlossen worden, die heutige Zusammenkunft im Huttenschen Garten abzuhalten. Sie werden also gebeten, möglichst zahlreich dort zu erscheinen.

Ich würde dann den Herrn Schatzmeister bitten, seinen Bericht zu erstatten, und daran anschliessend Herrn Geheimrat Ostwald; ich darf bemerken, dass wir dann auch eine Revisionskommission jetzt gleich wählen müssen, die die Rechnungsbelege des Herrn Schatzmeisters prüft und Ihnen in der morgigen Sitzung darüber Bericht erstattet.

Herr Dr. Marquart-Bettenhausen b. Cassel:

Meine Herren! Die Rechnung des Vereinsjahres 1900/01, worüber ich Ihnen zu berichten habe, weist insofern nicht unwesentliche Abweichungen vom Voranschlag auf, als in dieses Jahr die Uebernahme eines Anteils unserer Vereinszeitschrift fällt; im übrigen ist nur eine Ueberschreitung bei der Position „Drucksachen" zu verzeichnen, welche ebenfalls durch die Uebernahme der Zeitschrift, bezw. die dieser vorhergehenden umfangreichen Verhandlungen veranlasst wurde. Dagegen ist der als Geschenk für das Hofmann-Haus ausgesetzte Betrag von 1500 Mk. nur teilweise verbraucht worden.

Die Rechnung stellt sich wie folgt:

Einnahmen.

a) Ordentliche:		
Beiträge	9015,— Mk.	
Eintrittsgelder	260,— „	
Zinsen	371,42 „	
Ueberschuss von den Versammlungen in Zürich und Freiburg	397,18 „	10043,60 Mk.
b) Ausserordentliche:		
Freiwillige Beiträg zur Erwerbung der Zeitschrift		5400,— „
		15443,60 Mk.

Ausgaben.

a) Ordentliche:		
Bureaukosten	2072,17 Mk.	
Drucksachen	750,54 „	
Geschenk für das Hofmann-Haus	860,27 „	
Zeitschriften-Abonnement	5429,25 „	
Vertragsstempel	65,50 „	9177,73 Mk.
b) Ausserordentliche:		
Aktenschrank	110,— Mk.	
Erwerbung der Zeitschrift, I. Rate	7500,— „	7610,— „
		16787,73 Mk.

Bei den ordentlichen Einnahmen und Ausgaben ergiebt sich hiernach ein Ueberschuss von 865,87 Mk., während wir überhaupt mit einem, die Einnahmen um 1344,13 Mk. übersteigenden Ausgabebetrag zu rechnen haben.

Unsere verfügbaren Mittel verminderten sich um die gleiche Summe; dieselben stellten sich am 1. Juli 1901 auf 11753,30 Mk., wovon 5800 Mk. in Sparkassen und 5898 Mk. in Wertpapieren angelegt und 55,30 Mk. in Bar vorhanden waren.

Hiervon ist jedoch die nach dem 1. Juli 1901 zahlbare Rechnung des Herrn Knapp im Betrage von 5652,50 Mk. in Abzug zu bringen.

Was die Kosten für die Diäten oder Reisen von Vorstandsmitgliedern und sonstigen Beauftragten anlangt, so glaube ich, dass Sie diese nicht bewilligen können, sofern Sie nicht gleichzeitig die Erhöhung des Beitrages von 15 auf 20 Mk. genehmigen.

Den Etat unserer Zeitschrift anlangend, so habe ich im Auftrage des Herrn Vorsitzenden die Rechnungen bei dem Verleger, Herrn Wilhelm Knapp, eingehend geprüft und in allen Teilen für richtig befunden, wonach der Herr Vorsitzende Herrn Wilhelm Knapp dem Vertrage gemäss Entlastung erteilt hat. Die Rechnung zeigt für dieses Jahr kein erfreuliches Bild. Wir haben anstatt des erhofften Gewinnes von 1000 Mk., der uns zur Hälfte zugefallen wäre, mit einem Verlust von 38 Mk. zu rechnen, den wir ebenfalls zur Hälfte zu tragen haben. Dieses ungünstige Resultat erklärt sich zunächst aus dem erweiterten Umfange der Zeitschrift — wir haben bereits in dem abgelaufenen Jahre 94 Druckbogen gehabt, bedeutend mehr, als vorgesehen war — und im weiteren durch den nicht unerheblichen Ausfall an Einnahmen aus Annoncen. Hierfür ist eine besondere Veranlassung in der Zeitschrift nicht zu suchen, es liegt dies vielmehr an den allgemeinen schlechten geschäftlichen Verhältnissen. Es ist aber zuversichtlich eine Besserung demnächst zu erwarten. Auch die Zeitschriften-Rechnung wird sich wesentlich günstiger gestalten, sobald Sie die Erhöhung des Beitrages und damit auch des Zeitschrift-Abonnements von 15, bezw. 16 Mk. — das war bis jetzt der Abonnementspreis im Buchhandel — auf 20 Mk. genehmigen.

Den neuen Voranschlag bin ich heute noch nicht in der Lage, Ihnen vorzulegen. Ich muss mir das für

morgen vorbehalten, nachdem über die verschiedenen Vorschläge, die seitens des Vorstandes gemacht sind, Beschluss gefasst sein wird.

Als Revisoren wurden vorgeschlagen und gewählt Herr Professor Lepsius und Herr Dr. Knietsch.

Herr Geheimrat Prof. Dr. Ostwald-Leipzig: Meine Herren, die Möglichkeit, die Vorarbeiten so weit zu bringen, wie ich sie Ihnen gleich schildern werde, beruht darauf, dass bei einer Vorstandsversammlung in Wilhelmshöhe der private Beschluss seitens einiger Mitglieder des Vorstandes gefasst worden ist, jedenfalls die Herausgabe der Werke Bunsens durch eine finanzielle Unterstützung im Betrage von 1000 Mk. zu sichern, unter der Voraussetzung oder vielmehr in der Hoffnung also, dass dabei die Gesellschaft den Betrag auf ihre eigenen Kosten übernehmen würde. Auf dieser Grundlage sind die Verhandlungen einerseits mit den Erben Bunsens gepflogen worden, aus denen sich die Bereitwilligkeit dieser Erben, den Abdruck sämtlicher Arbeiten Bunsens zu gestatten, ergeben hat, anderseits war die Einwilligung der Verlagshandlung Vieweg & Sohn einzuholen, bei welcher das einzige Buch Bunsens, „Die gasometrischen Methoden“, erschienen war. Auch diese Einwilligung ist von seiten der Verlagshandlung Vieweg an die Firma Engelmann als die zunächst in Aussicht genommene Druck- und Verlagsfirma der Werke Bunsens erteilt worden. Mit der Firma Engelmann sind, vorläufig noch nicht bindend, Besprechungen gepflogen worden, in dem Sinne, wie unser zweiter Herr Vorsitzender es dargelegt hat, dass den Mitgliedern der Gesellschaft von der fertig gestellten Ausgabe Exemplare zur Verfügung gestellt werden, mit — also um eine Zahl zu nennen — etwa einer Reduktion von etwa $^1/_3$ des Ladenpreises, so dass sie also für $^2/_3$ des Ladenpreises den Band beziehen können. Ob es ein starker Band oder zwei schwache Bände werden, lässt sich noch nicht vollständig übersehen, da die zugehörigen Berechnungen noch nicht ausgeführt sind. Druckproben sind vorläufig hergestellt worden, die ich morgen in unserer Geschäftssitzung cirkulieren lassen werde.

Der Vorstand hat, wie Sie ja gehört haben, diese zunächst private Angelegenheit zu der seinigen gemacht und schlägt Ihnen vor, die 1000 Mk. unter den oben angegebenen Bedingungen für die Herausgabe von Bunsens Werken zu bewilligen.

Herr Prof. Dr. Wagner-Leipzig (Bericht der Ortsgruppen): Aus dem Bericht der Ortsgruppen ist zunächst über die Ortsgruppe Frankfurt hervorzuheben, dass die Mitgliederzahl 39 beträgt. Es haben während des Berichtsjahres zwei Vorträge stattgefunden, der eine ist von Herrn Professor Epstein gehalten worden über elektrische Leitungsanlagen für chemische Betriebe, und es wurden im Anschluss daran die Elektrizitätswerke vormals Lahmeyer besichtigt. Den zweiten Vortrag hat Herr Professor Bredig aus Heidelberg gehalten über die Rolle des Lösungsmittels bei der Ionenspaltung.

Aus dem Jahresbericht der Ortsgruppe Zürich ist hervorzuheben, dass drei Versammlungen stattgefunden haben, von denen zwei als Wanderversammlungen ausgebildet worden sind, so dass auch andere Teile der Schweiz in das Gebiet der Elektrochemischen Gesellschaft hineingezogen werden konnten. Um das noch besser zu können, hat die Ortsgruppe Zürich sich in der letzten Sitzung umgewandelt in eine Schweizerische Ortsgruppe der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft. Es ist dann über die Mitgliederzahl noch zu berichten, dass die Mitgliederzahl im Anfang 23 betragen hat und sich jetzt auf 28 erhöht hat. Schliesslich ist noch zu erwähnen, dass die Ortsgruppe Zürich, oder jetzt Schweizerische Ortsgruppe der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft als solche Stellung genommen hat zu dem Antrage des Herrn Geheimrat Prof. Dr. Ostwald über die Umwandlung der Gesellschaft, also zunächst Erweiterung und eventuell Namensänderung. Die Schweizerische Gruppe hat sich dahin ausgesprochen, dass die Gesellschaft keine Aenderung in ihren Zielen und in ihrem Namen anzustreben habe. Für diesen Beschluss ist maassgebend gewesen, dass in der Schweiz hauptsächlich der Einfluss des elektrochemischen Teiles der physikalischen Chemie das ausschlaggebende Moment gewesen sei, und wie in dem Jahresbericht hervorgehoben wird, noch immer bilde.

(Fortsetzung folgt.)

PATENTNACHRICHTEN

für die elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Anmeldungen.

(Text und Abbildungen dieser Anmeldungen können im Patentamte eingesehen werden. Bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Datum der Auslage ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig. Auszüge aus diesen Anmeldungen können von den Abonnenten dieser Zeitschrift durch Vermittlung der Verlagsbuchhandlung bezogen werden.)

Am 19. Juni 1902:

Universal Fuel Comp., Chicago, Verfahren zum Verkoken von Kohle. U. 1527 vom 21. 11. 99. Kl. 10a.

Atmospheric Produits Co., Jersey City, Vorrichtung zur Gewinnung von Stickstoff-Sauerstoffverbindungen auf elektrischem Wege. A. 7981 vom 22. 4. 01. Kl. 12i.

Webb und Webbs Patent Lim., Manchester, Schwefelsäurekonzentrationsapparat. Nr. 18440 vom 28. 11. 01. 12i.

Escherich und Moest, München, Verfahren zur elektrolytischen Darstellung tetraalkylierter Diamidobenzhydrole. E. 7664 vom 24. 5. 01. Kl. 12q.

Dieselben, Verfahren zur elektrolytischen Darstellung tetraalkylierter Benzhydrole. E. 8316 vom 24. 5. 01. Kl. 12q.

Gesellschaft für Huberpressung, C. Huber & Co., Karlsruhe, Verfahren zur Bekleidung von Hohlkörpern aus Glas, Porzellan und dergl. mit Metall. G. 15599 vom 20. 4. 01. Kl. 32b.

Am 23. Juni 1902:

The National Electrolytic Comp., Niagara Falls, Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Chloraten. N. 5787 vom 7. 1. 01. Kl. 12i.

Partheil, Bonn, und Rose, Köln a. Rh., Verfahren zur direkten Gewinnung von chemisch reiner Borsäure. R. 15893 vom 21. 9. 01. Kl. 12i.

Beyer, Paris, Positive Polelektrode. B. 29853 vom 18. 8. 01. Kl. 21b.

Atkins, Tottenham, Verfahren zur Chlorierung von Erzen und Metallen. A. 7956 vom 9. 4. 01. Kl. 40a.

Clotten, Frankfurt a. M., Verfahren zur Gewinnung von reinem Wolfram aus Wolframerzen, wolframhaltigen Schlacken und Aschen aller Art. C. 10324 vom 25. 11. 01. Kl. 40a.

Mangner, Jena, Verfahren zur Herstellung lötfähiger, verzinkter Eisenbleche. G. 16072 vom 10. 9. 01. Kl. 48b.

Patenterteilungen.

Erteilt am 16. Juni 1902:

Boehringer & Söhne, Waldhof, Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Hydroxylamin Nr. 133457 vom 26. 7. 01. Kl. 12k.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Bleisuperoxyd. Zusatz zu Patent Nr. 124512. Nr. 133379 vom 19. 6. 01. Kl. 12n.

Gayley, Pittsburg, Verfahren und Vorrichtung zum Trocknen von Luft für hüttentechnische und andere Zwecke durch Abkühlung. Nr. 133383 vom 20. 6. 00. Kl. 18a.

Köln-Mindener Bergwerks-Aktien-Verein, Kreuzthal, Verfahren zur Brikettierung eisenhaltiger, pulverförmiger Stoffe. Nr. 133485 vom 28. 12 99. Kl. 18a.

Peters, Jugenheim, Verfahren zur Herstellung eines zur Ueberführung in Bleiweiss besonders geeigneten Bleihydroxydes. Nr. 133316 vom 1. 5. 01. Kl. 22f.

Haak, Godesberg, Verfahren zur Darstellung von Bleiweiss. Nr. 133425 vom 27. 6. 01. Kl. 22f.

de Bechi, London, Verfahren zur Entzinkung und weiteren Verarbeitung sulfidischer Mischerze in einem ununterbrochenen Arbeitsgange. Nr. 133321 vom 24. 6. 00. Kl. 40a.

Minet, Paris, und Neuburger, Berlin, Verfahren zur Vorwärmung der Beschickung elektrischer Oefen. Nr. 133495 vom 20. 6. 00. Kl. 40a.

Wagner und Lorenz, Wien, Verfahren zur Entfernung des Belages von Spiegeln in einer Zeichnung entsprechenden Umrissen. Nr. 133486 vom 30. 9. 00. Kl. 32b.

Cassin, Paris, Verfahren zur Vorbereitung von Aluminiumgegenständen für galvanische Plattierung. Nr. 133351 vom 29. 8. 01. Kl. 48a.

d'Andrimont, Lüttich, Aus einzelnen Lamellen bestehende Anode. Nr. 133350 vom 17. 7. 01. Kl. 48a.

American Tin Plate Comp., New York, Vorrichtung zum Verzinnen, Verzinken u. s. w. von Blechen. Nr. 133352 vom 18. 6. 01. Kl. 48b.

Fellner und Ziegler, Frankfurt a. M., Vorrichtung zur Behandlung von Schlacke oder dergl. mit Gasen. Zusatz zu Patent Nr. 126376. Nr. 133310 vom 15. 1. 01. Kl. 80a.

Am 23. Juni 1902:

Castellazzo, Paris, Vorrichtung zum Verarbeiten von Brikettierungsgut unter Abschluss der Luft. Nr. 133585 vom 20. 3. 00. Kl. 10b.

Winand, Charkow, Vorrichtung zum Abschneiden von festen und flüssigen Bestandteilen, bezw. Verunreinigungen aus Flüssigkeiten, Dämpfen und Gasen. Nr. 133566 vom 17. 11. 00. Kl. 12e.

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid. Nr. 133713 vom 23. 7. 98. Kl. 12i.

Merck, Darmstadt, Verfahren zur Darstellung von Pseudotropin. Nr. 133564 vom 27. 7. 01. Kl. 12p.

Wittmann, Haspe i. W., Verfahren zur Herstellung von schmiedbarem Guss. Nr. 133730 vom 19. 4. 00. Kl. 18b.

Girlot, Jumet (Belgien), Vorrichtung zur Erhitzung von Arbeitsstücken im elektrolytischen Bade. Zusatz zu Patent Nr. 130947. Nr. 133570 vom 9. 7. 01. Kl. 21h.

International Acheson Graphite Co., Niagara Falls, Verfahren zum Grafitisieren von Kohle-Elektroden. Nr. 133592 vom 29. 11. 00. Kl. 21h.

Chemische Fabrik Flörsheim, Dr. H. Nördlinger, Flörsheim a. M., Verfahren zum Entfärben von Rohschwefelbaryumlaugen. Nr. 133691 vom 16. 4. 01. Kl. 22f.

Bornkessel, Wellenbach i. Th., Verfahren und Vorrichtung zum Zuschmelzen von Glasröhren. Nr. 133601 vom 12. 9. 01. Kl. 32a.

Meurer, Köln, Verfahren zum Rotfärben von Glas mittels Kohlenstoffen. Nr. 133502 vom 16. 3. 01. Kl. 32b.

Zsigmondy, Jena, Verfahren zur Herstellung von deckenden, metallglänzenden Ueberzügen auf Glas, keramischen Gegenständen, Emaillen, unedlen Metallen. Nr. 133729 vom 3. 7. 00. Kl. 32b.

Società Italiana Di Applicationi Elettriche, Turin, Verfahren zur Gewinnung von Metallen, deren Verwandtschaft zu Chlor geringer ist, als die des Natriums, aus oxydischen Erzen. Nr. 133508 vom 9. 7. 01. Kl. 40a.

Chemische Fabrik Marienhütte, Langelsheim a. H., Verfahren zur Aufschliessung von zink- und baryumhaltigen Bleischlacken. Zusatz zu Patent Nr. 112018. Nr. 133687 vom 20. 10. 01. Kl. 40a.

Kirkpatrick-Picard, London, Verfahren zur Verhüttung von zusammengesetzten Schwefelerzen, insbesondere von bleireichen Zinkerzen. Nr. 133688 vom 17. 7. 01. Kl. 40a.

Rieder, Genf, Verfahren zur Herstellung metallisierter Gegenstände aus plastischem Material, Metallpulver und reiner reduzierbarer Metallsalzlösung. Nr. 133558 vom 14. 4. 01. Kl. 80f.

Friswell und The British Uralite Co. Limited, London, Verfahren zur Herstellung feuersicherer Körper aus Asbest und Kreide oder dergl., welche mit einem Silikat durchtränkt und mit Kohlensäure behandelt werden. Nr. 133648 vom 4. 6. 01. Kl. 80b.

PATENTAUSZÜGE.

Auszüge aus den in dieser Zeitschrift noch nicht besprochenen englischen Patentschriften, welche im Jahre 1901 im Druck erschienen sind.

Electrical Power Storage Co., Ltd., Akkumulator. Nr. 10511 von 1900. Ebenda 1901, 314.

Aktien-Gesellschaft für Zink-Industrie, vorm. Grillo & Schröder, Apparat zur Darstellung von Schwefelsäure durch Katalyse. Nr. 17034 von 1900. 1. Ein Turm ist durch horizontale, perforierte Zwischenwände in mehrere Etagen unterteilt. Auf jede dieser wird ein gewisses Quantum Kontakt-

substanz aufgeschichtet. Das auf 260 bis 280° C. vorerhitzte SO_2-Luftgemisch wird in die Kontaktmasse der untersten Etage von unten her eingeführt, durchströmt auch diejenige der darüberliegenden Etagen und verlässt, mit SO_3 angereichert, den Turm. In dem freien Raume zwischen Oberfläche der Kontaktmasse und Siebboden der nächsten Etage ist in jeder Etage noch eine bis auf eine kleine Oeffnung überall geschlossene Zwischenwand eingeschoben. In dieser ist die Gasströmung eine relativ rasche, was zu guter Durchmischung des SO_3-SO_2-Luftgemisches verhilft. 2. Die turmartige Anordnung wird für grosse Dimensionen der Apparatur verlassen. Man denke sich den Turm in einzelne Kästen zerlegt, welche auf einer Ebene nebeneinander angeordnet und zum Teil mit Kontaktmasse angefüllt werden. Zwischen den einzelnen Kästen sind durch kurze Rohre Verbindungen so hergestellt, dass der Gasstrom einmal oberhalb, einmal unterhalb der Kontaktmasse in die Kästen eintritt, wobei also erstere im ersten Kasten von unten nach oben, im zweiten von oben nach unten durchströmt wird. Im Gasraume jeden Kastens, bezw. jeder Turmetage ein Pyrometer. Jede Kastensole kann eventuell separat geheizt werden. Als Kontaktmasse wird die des englischen Patentes Nr. 25158 von 1898 benutzt, welche so hergestellt wird, dass man ein Platinsalz mit einem wasserlöslichen Salze, z. B. Magnesiumsulfat oder einem löslichen Phosphat, zusammen trocknet.

Imray (International Acheson Graphite Comp.), Darstellung von Graphit. Nr. 2116 von 1901. Amorphe Kohle, z. B. Petroleumkoke, wird als Gemisch feinen Pulvers und gröberer Stücke mit etwa 5% Eisen oder einem anderen Metalloxyd um einen Kohlekern, der mit den Elektroden verbunden ist, angehäuft. Bei Stromdurchgang wird das Metall zuerst reduziert, sodann verflüchtigt, und so in intimen Kontakt mit der Kohle gebracht, die dabei in Graphit übergeht. Das Ganze wird vorteilhaft mit einem Gemisch von Sand und Kohle überdeckt welches in Carborundum übergeht und für Luftabschluss sorgt.

Liddle (Globe Electric Comp.), Batterie-Elektrode. Nr. 3370 von 1901. Vergl. Centralblatt für Akkumulatoren- und Elementenkunde 1901, 194.

Thompson (Sperry), Akkumulator. Nr. 5771 von 1900. Ebenda 1901, 151.

Sperry, Akkumulator. Nr 5569 von 1900. Ebenda 1902, 9 und 118.

Newton (National Electric. Comp.). Elektrolytisches Verfahren und Apparat. Nr. 393 von 1901. Vergl. diese Zeitschrift 7, 887.

Jaubert, Superoxyde der Erdalkalien. Nr. 2504 von 1901. Hydrate dieser Superoxyde erhält man, indem man eine Lösung eines Erdalkalisulfides auf die Lösung des Hydrates eines Alkalisuperoxydes einwirken lässt. Beispiel: Zu 110 kg Baryumsulfid in 1000 Liter Wasser wird bei 25 bis 30° eine Lösung von 42 bis 45 kg Natriumsuperoxyd in 1000 Liter kalten Wassers hinzugeben. 160 bis 180 kg Baryumsuperoxydhydrat scheiden sich sofort unlöslich aus.

Clancy und Marsland, Verfahren zur Elimination von Zink aus sulfidischen Erzen und zur Gewinnung von Blei, Silber, Gold und anderen Metallen aus ihnen. Nr. 4039 von 1901. Das pulverisierte Erz wird mit Bleisulfat, bezw. Kalk bei 950 bis 1500° C. geröstet. Das Röstprodukt wird noch heiss mit zehnprozentiger Schwefelsäure bis zur Lösung des Zinkes digeriert. Das Ganze lässt man sodann über Konzentrationstische laufen, um das Bleioxyd vom übrigen zu trennen, worauf es wieder in Sulfat verwandelt und wie anfangs weiter verwandt wird. Das Erz selbst wird von der Zinklösung getrennt, mit zweiprozentiger Schwefelsäure und Wasser nachgewaschen, getrocknet und auf Blei und Silber verschmolzen. Die zinkhaltigen Lösungen werden mit Soda gefällt oder elektrolysiert.

Lancaster, Verfahren, um Calciumcarbid gegen den Einfluss von Feuchtigkeit zu schützen. Nr. 9334 von 1900. Man sättigt das Carbid mit einem Gemisch von Rohpetroleum, Kerosen und und Kreosot.

David, Akkumulator. Nr. 6244 von 1900. Vergl. Centralblatt f. Akkumulatoren- und Elementenkunde 1901, 164.

Lavollay und Bourgoin, Reinigung und Entfärbung von Zuckerlösungen. Nr. 22767 von 1900. Durch gleichzeitige Behandlung mit Manganaten der Erdalkalien oder anderen unlöslichen Manganaten und dem elektrischen Strom Eine weitere Entfärbung wird durch Nachbehandlung mit einem frisch gefällten Karbonat, z. B. Baryumkarbonat, vorgenommen.

Totten, Lot für Aluminium (Nr. 3009 von 1901), bestehend aus 20% *Al*, 38% *Sn*, 40% *Zn* und 2% eines „Kohlenwasserstoffs", wie Fett, Wachs, Paraffin. *Al* und *Sn* wird zusammengeschmolzen, dann das Zink und der Kohlenwasserstoff „hinzugefügt" und das Ganze zu einer homogenen Masse verarbeitet.

Thompson (Société Mangano-Electrique pour la purification des eaux et des boissons). Reinigung von Getränken und Flüssigkeiten mit unlöslichen Manganaten und Elektrizität. Nr. 3313 von 1901. Vergl. diese Zeitschrift 7, 593.

Pickard und Evans, Akkumulator. Nr. 4508 von 1901 Vergl. Centralblatt f. Akkumulatoren- und Elementenkunde 1901, 188.

Francke, Pastiermaschine für Akkumulatorplatten. Nr. 6671 von 1900. Ebenda 1901, 201.

Streiker, Elektrolytische Vorbereitung von Metallen für lithographische Zwecke. Nr. 6701 von 1900. Derselbe hat 1894 im amerikanischen Patent Nr. 516328 ein Verfahren zur Vorbereitung von Aluminiumplatten für den gleichen Zweck beschrieben. Eine Unvollkommenheit dieses Verfahrens, die Entwicklung von Wasserstoff beim Einbringen der Platten in Säuren oder andere korrodierende Mittel, wird in dem jetzigen Patente beseitigt, dessen Charakteristikum die Anwendung der Elektrolyse von Salzlösungen mit den lithographischen Platten als Elektroden ist, mit der Absicht, auf letzteren einen Belag in Gestalt eines natürlichen Salzes zu erzeugen, dessen Zweck es ist, die gereinigte und mit einer lithographischen Zeichnung versehene Metalloberfläche aufnahmefähig für Wasser zu machen.

Johnson (Heraeus), Schweissen von Aluminium (Nr. 6735 von 1900) mit Aluminium oder anderen Metallen. Man erhitzt die gereinigten Stücke auf bestimmte Temperatur, bis sie eben weich genug geworden sind, um sich mit dem Hammer zusammenschweissen zu lassen, und die zur Bildung von so viel Oxyd, dass die Schweissfähigkeit leiden würde, nicht hinreichend hoch ist. Der kritische Augenblick ist erreicht, wenn das Aluminium sich eben leicht hämmern lässt. Die Temperatur muss mit der Dicke der Stücke etwas variieren und darf nicht wesentlich überschritten werden, da das Aluminium sonst brüchig wird und beim Hämmern zu Pulver zerfällt.

Garassino, Akkumulator. Nr. 10375 von 1900. Vergl. Centralblatt f. Akkumulatoren- und Elementenkunde 1901, 189.

De Sales und Guengnon, Akkumulator. Nr. 19686 von 1900. Ebenda 1901, 214.

Rossi, Mc. Naughton und Edmonds, Konzentrationsverfahren für Titanoxyde. Nr. 3582 von 1901. Titan-Eisenerz wird mit Kalk u. s. w. in solcher Menge gemengt, die hinreicht, um alles Titan in Titanat zu verwandeln, und mit so viel Kohle, dass sie hinreicht, um alles Eisenoxyd und alle Kieselsäure zu reduzieren. Das Gemenge wird, vorteilhaft im elektrischen Ofen, auf 1700° C. erhitzt. Es entsteht Ferro-Silicium und eine calciumnitrathaltige Schlacke, die ganz oder fast ganz frei von *Si*, *S* und *T* ist. Die Temperatur darf 1700° nicht wesentlich überschreiten, weil sonst Titansäure reduziert wird.

Mors, Primärbatterie. Nr. 9781 von 1900. Vergl. Centralblatt f. Akkumulatoren- und Elementenkunde 1901, 180.

Blundstone, Neues Verfahren zur Darstellung von Bleiweiss. Nr. 8820 von 1900. Bleiglätte wird in Milchsäure oder in einer Lösung von milchsaurem Blei bis zur stark alkalischen Reaktion der Flüssigkeit gelöst. Dann wird CO_2 eventuell unter Druck durch die Lösung geleitet, bis die Reaktion derselben beinahe neutral geworden ist, der Niederschlag von Bleiweiss abfiltriert, die Lösung von neuem zum Lösen von Glätte verwandt u. s. f.

Seligsohn, Verbessertes Verfahren zur Behandlung von Erzen. Nr. 23660 von 1900. Aehnlich amerikanisches Patent Nr. 590739 von 1897. Behandlung der Erze mit durch Chlor oder Brom und Ammoniak geschwängerter Luft und gleichzeitige Amalgamation derselben.

Crosby, Tiegel zur Verarbeitung von Erzen (Nr. 2677 von 1901) mit Vorrichtung zum Einblasen von Kohlenwasserstoffen in das Erz.

Pape und Henneberg, Zerkleinern und Auslaugen von Erzen (Nr. 3044 von 1901) und metallurgischen Produkten, mit einem möglichst kleinen Flüssigkeitsquantum. —y.

NEUE BÜCHER.

Ueber die Anwendung der Lehre von den Gas-Ionen auf die Erscheinungen der atmosphärischen Elektrizität. Von Prof. Dr. Hans Geitel, Oberlehrer am Herzoglichen Gymnasium zu Wolfenbüttel. Vortrag, gehalten in der Gesamtsitzung der wissenschaftlichen Hauptgruppen der 73. Versammlung Deutscher Naturforscher und Aerzte in Hamburg, mit ergänzenden Zusätzen und Litteraturnachweisen versehen. Verlag von Vieweg & Sohn 1901, 27 Seiten. 0,60 Mk.

Der Inhalt des Vortrages ist unseren Lesern bereits aus dem Referat dieser Zeitschrift **7**, S. 981 bekannt. Verf. hat den interessanten, und den heutigen Stand unserer Kenntnisse und Vermutungen über die atmosphärische Elektrizität meisterhaft skizzierenden Vortrag mit Litteraturnachweisen und Anmerkungen versehen. H. D.

Elektrotechnik in Einzeldarstellungen. Heft 1. **Die Schutzvorrichtungen der Starkstromtechnik gegen atmosphärische Entladungen.** Von Dr. Gustav Benischke, Oberingenieur. Verlag von Vieweg & Sohn in Braunschweig. 42 Seiten mit 43 Abbildungen. Preis geh. 1,20 Mk., geb. 1,60 Mk.

Das von Dr. Benischke geleitete Unternehmen der Firma Vieweg & Sohn befolgt den Zweck, Studierenden und auch Ingenieuren, die schon in der Praxis stehen, für einzelne Gebiete der Elektrotechnik, in denen sie in ihrem Wissen eine Lücke ausfüllen möchten, leicht zugängliche, d. h. billige Broschüren zur Verfügung zu stellen, die, von Technikern geschrieben, keine erschöpfende, sondern für die Bedürfnisse des Technikers gerade genügende Darstellung enthalten, und auch nur diejenigen Apparate, Verfahren u. s. w. berücksichtigen, die sich in der Praxis bewährt haben. Das erste Heft ist von dem Herausgeber selber geschrieben und behandelt die Blitzschutzvorrichtungen für Starkstromanlagen und alles, was für die Anlage derselben zu wissen nötig ist. Verf. bespricht insbesondere das, was wir von den atmosphärischen Entladungen wissen, und die Folgerungen, die man daraus für die Blitzschutzvorrichtungen zu ziehen hat. H. D.

Elektrotechnik in Einzeldarstellungen. Heft 2. **Der Parallelbetrieb von Wechselstrommaschinen.** Von Dr. G. Benischke, Oberingenieur. Verlag von Vieweg & Sohn in Braunschweig. 55 Seiten mit 43 Abbildungen. Geh. 1,20 Mk., geb. 1,60 Mk.

Das zweite Heft der oben charakterisierten elektrotechnischen Broschüren behandelt den Parallelbetrieb von Wechselstrommaschinen, wozu auch die Drehstrommotoren zu rechnen sind, und zwar sowohl den normalen, wie auch den durch störende Einflüsse erschwerten Betrieb. Wechsel- und Drehstrommaschinen parallel zu schalten, ist nicht so einfach, wie das bei Gleichstrommaschinen der Fall ist, wo man nur den Moment abzupassen braucht, wo beide Maschinen gleiche Spannung haben, um die Schaltung zu schliessen. Wechselstrommaschinen müssen erstens gleiche Periodenzahl haben, und zweitens müssen die Perioden vollkommen synchron verlaufen, und es ist dafür zu sorgen, dass die parallel geschalteten Maschinen auch „im Tritt" bleiben, wie man das nennt. Verf. beschreibt die Apparate, an denen man den synchronen Verlauf der Perioden erkennt, die Mittel, die Maschinen, wenn sie ausser Tritt zu fallen drohen, wieder in Ordnung zu bringen, und das Anlassen parallel geschalteter Wechselstrom- und Drehstrommotoren. Die Darstellung ist derart, dass auch der Elektrochemiker, der keine Gelegenheit gehabt hat, Elektrotechnik zu studieren, sich daraus orientieren kann, so dass wir die Schrift durchaus empfehlen können. H. D.

Schule des Automobil-Fahrers. Von Wolfgang Vogel. Verlag von G. Schmidt, Berlin 1902. 190 Seiten mit 100 Abbildungen und 12 Vollbildern. Preis geh. 3,60 Mk., geb. 4,20 Mk.

Verf. bespricht den Bau und die Benutzung von Töff-töffs, Elektromobilen und Dampfwagen zum Selbstfahren. Der bei weitem grösste Teil ist den Benzinmotoren gewidmet. Für Fahrer, Anfänger und Erfahrene, dürfte das Buch mit seinen vielen praktischen Winken und seinen Ratschlägen für Abstellung von Störungen sehr willkommen sein. H. D.

Die Wechselstromleitungen in ihren Anordnungen und Berechnungen. Von Dr. Paul Berkwitz. Verlag von G. Kühtmann, 1901. 38 Seiten mit Tabellen, Figuren und Beispielen. Preis broch. 1,80 und geb. 2,60 Mk.

Verf. beabsichtigt, Ingenieuren, die sich hauptsächlich mit der Projektierung und Berechnung von grösseren Wechselstromanlagen beschäftigen, kurze Berechnungsmethoden zu geben. Die Kenntnis der Grundlagen der Wechselstromelektrotechnik ist vorausgesetzt. Da das Buch einen rein praktischen Zweck verfolgt, so sind nur die Endformeln gegeben, von der Ableitung ist abgesehen. H. D.

HOCHSCHUL- UND PERSONAL-NACHRICHTEN.

Berlin. (Universität.) Prof. E. Fischer (Chemie) wurde Mitglied der Akademie der Wissenschaften zu Wien.

Budapest. v. Than (Chemie) feierte sein 40 jähriges Professoren-Jubiläum.

Freiburg. Geheimrat Prof. Clemens Winkler legt aus Gesundheitsrücksichten am 1. September sein Lehramt an der Bergakademie nieder.

Greifswald. Prof. Dr. Schwanert (Chemie) tritt zum Herbst in den Ruhestand.

Italien. Die diese Zeitschr. 7, 1021 besprochene Angelegenheit hat dadurch eine erfreuliche Erledigung gefunden, dass zu Professoren für Elektrochemie in Turin Dr. A. Miolati, in Mailand Prof. G. Carrara ernannt worden sind.

Jena. Vongerichten-Strassburg (chem. Technologie) wurde als a. o. Professor hierher berufen.

Karlsruhe. Schröder (Mathem.) starb im Alter von 61 Jahren.

Leipzig. Der a. o. Prof. A. Weddige (Chemie) tritt mit dem Ende des Semesters von seinem Lehramt zurück.

London. Der berühmte Chemiker Prof. Ramsay wurde in den Adelsstand erhoben, indem er zum „Knight Commander of the most noble Order of the Bath“ ernannt wurde. Oliver Lodge (Physik) und Rücker (Physik) wurden zu Sirs ernannt. Der neue Orden „For Merit“ wurde Lord Kelvin, Lord Rayleigh und Sir W. Huggins verliehen.

Strassburg. V. Kohlschütter habilitierte sich für Chemie.

Stuttgart. Seel habilitierte sich für Pharmazie und Nahrungsmittel-Chemie.

Wien. Der a. o. Professor R. Wegscheider wurde zum o. Professor und Direktor des ersten chemischen Universitätslaboratoriums ernannt.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie

(früher Deutsche Elektrochemische Gesellschaft).

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Landtagsabgeordneten Dr. H. T. Böttinger, Elberfeld, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Bunsen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit, und zwar nach dem Auslande unter Kreuzband, nach dem Inlande ohne solches, wie bei Tageszeitungen. Die Nachlieferung fehlender Nummern ist deshalb im Inlande möglichst bald bei der Bestell-Postanstalt nachzusuchen, ebenso ist diese — wie auch die Geschäftsstelle — von Adressenänderungen zu benachrichtigen. Etwaige weitere Mitteilungen über fehlende Hefte, insbesondere vom Auslande, sind an die Geschäftsstelle zu richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 24. Juli einschliesslich) zu erheben.

Nr. 824. Goecke, Dr. phil. Emil, Bonn a. Rh., Kronprinzenstrasse 12; durch Walther Löb.

„ 825. Krauss, Dr. Konstantin, Höchst a. M., Farbwerke vormals Meister Lucius & Brünning; durch Rudolf Müller von Berneck.

Adressenänderungen.

Nr. 285. Paul, jetzt: Geheimer Regierungsrat und Direktor im Reichs-Gesundheitsamt, Berlin-Charlottenburg, Kant-Strasse 145, I.

„ 463. Wehrlin, jetzt: Frankfurt a. M., Gärtnerweg 24.

„ 673. Pemsel, jetzt: Feldafing am Starnberger See, Ober-Bayern.

„ 874. Hatchija, jetzt: Karlsruhe, Durlacher Allee 42.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT
FÜR
ELEKTROCHEMIE.

Herausgegeben

von der Deutschen Bunsen Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie
(früher Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft)

unter Leitung von

Prof. Dr. R. ABEGG-Breslau.

Verlag von WILHELM KNAPP in Halle a. S.

Nr. 29. | 17. Juli 1902. | VIII. Jahrgang.

Die Zeitschrift für Elektrochemie erscheint wöchentlich einmal an jedem Donnerstag im monatlichen Umfang von etwa 8 Bogen. Das Abonnement kostet vierteljährlich Mk. 5,—. Für Mitglieder der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft kostenfrei. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post (Post-Zeitungs-Katalog Nr. 8485), sowie die Verlagsbuchhandlung von Wilhelm Knapp in Halle a. S., Mühlweg 19, entgegen; Inserate werden für die dreigespaltene Petitzeile mit 30 Pfg. berechnet. Bei Wiederholungen tritt Ermässigung ein.

Die Adresse der Redaktion für Manuskripte u. s. w. ist: Professor Dr. R. Abegg, Breslau, Kaiser Wilhelmstrasse 70. Alle **geschäftlichen Zusendungen** werden an Herrn Privatdozent Dr. H. Danneel, Aachen, Theresienstrasse 19, erbeten. Von Originalarbeiten werden, wenn andere Wünsche **auf den Manuskripten** oder **Korrekturbogen** nicht geäussert werden, den Herren Autoren 25 Sonderabdrücke zugestellt.

Inhalt des neunundzwanzigsten Heftes.

Namen- und Sach-Register.

Bei der Redaktion eingegangene Abhandlungen:

F. Glaser: Ueber elektrolytische Gewinnung von Chlor und Alkali nach dem Solvay-Kellnerschen Quecksilberprozess (7. 7.). — O. Urbasch: Zu meiner Rechtfertigung (14. 7.).

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 29. 17. Juli 1902. VIII. Jahrgang.

IX. Hauptversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft

am 9. und 10. Mai 1902 zu Würzburg.

Erste Sitzung, Freitag, den 9. Mai, nachmittags 3 Uhr.

GESCHÄFTLICHE VERHANDLUNGEN.

(Fortsetzung.)

Der Vorsitzende, Herr Direktor Dr. Böttinger, erörtert nochmals die einzelnen Punkte der geschäftlichen Tagesordnung. Er erwähnt, dass die Gesellschaft als Miteigentümerin der Zeitschrift sich in das Vereinsregister eintragen lassen müsse, und weist darauf hin, dass die Satzungen insofern wesentliche Aenderungen erfahren, als:

1. der bisherige Vorstand in Zukunft ständiger Ausschuss heissen muss, während erster und zweiter Vorsitzender und Schatzmeister den Vorstand im Sinne des Bürgerlichen Gesetzbuches bilden;

2. der Mitgliederbeitrag für Jahresmitglieder auf 20 Mk., für lebenslängliche Mitglieder auf 300 Mk.[1]) erhöht wird und

3. zu Satzungsänderungen zukünftig drei Viertel Majorität notwendig ist.

Weder über diesen Punkt der geschäftlichen Tagesordnung, noch zu den Fragen der Entsendung eines Sachverständigen nach Nordamerika, der Herausgabe der Werke Bunsens, der Herausgabe eines Generalregisters, noch auch zu den Berichten der Zeitschrift-Kommission und des Schatzmeisters wird das Wort verlangt.

Zu dem Punkte „Vorstandswahlen" erhält das Wort:

Herr Oskar von Miller-München: Meine Herren! Wir haben heute früh mit grossem Bedauern gehört, dass Herr Professor van't Hoff den Vorsitz nicht mehr übernehmen will. Auch die Gründe, die Herr Professor van't Hoff anführt, werden wir wohl alle würdigen. Aber eine Erläuterung, die dazu gegeben worden ist, veranlasst mich, das Wort zu ergreifen, nämlich die Erläuterung, dass es künftig so gehalten werden sollte, dass abwechslungsweise einmal ein Mann der Wissenschaft und einmal ein Mann der Technik gewählt werde. Nach meiner Ueberzeugung wäre es nicht gut, wenn eine derartige Abwechslung in die Statuten aufgenommen oder auch nur als Gepflogenheit des Vereins angenommen würde. Es ist ja sehr gut, dass unser Verein, der wissenschaftliche wie technische Interessen vertritt, auch Techniker im Vorstande enthalten soll, so dass die verschiedenen Interessen, die im Verein vorkommen können, auch im Vorstande ihren Ausdruck finden. Aber dass der Vorsitz zwischen Vertretern der Wissenschaft und der Technik wechseln soll, damit, glaube ich, könnten wir uns im Prinzip nicht ganz einverstanden erklären. Erstens ist es an und für sich sehr schwer, einen Vorstand zu finden, der Zeit und Opferwilligkeit genug zur Leitung eines Vereins hat. Es ist aber ganz besonders schwer, einen Mann zu gewinnen, der so bedeutungsvoll ist, dass er Vorsitzenden, wie wir sie gehabt haben, nachfolgen kann, wenn man einmal nur unter Technikern und einmal nur unter Professoren wählen darf. So wenig ich dagegen bin, dass man, wenn sich eine besonders geeignete Persönlichkeit aus den Kreisen der Techniker findet, diese zum Vorstand wählt, so möchte ich doch nicht wegen der Abwechslung verhindert haben, dass zweimal und dreimal und noch mehrmals ein Mann aus der Wissenschaft unser Vorstand ist. (Lebhafte Zustimmung.) Im allgemeinen wären mir die Männer der Wissenschaft als Vorsitzende für unseren Verein sympathischer, als Männer aus der Praxis. (Erneute Zustimmung und Beifall.) Es ist sicherlich für unseren Verein nur förderlich, dass auch Männer aus der Praxis sich an den Bestrebungen des Vereins beteiligen, dass sie direkt angeben können, nach welcher Richtung die Wissenschaft zur Lösung wichtiger technischer Fragen mitwirken sollte, aber unser Verein hat doch einen vorwiegend wissenschaftlichen Charakter, und es war sicher gut, dass wir bisher, ohne abzuwechseln, so hervorragende Männer aus der Wissenschaft an unserer Spitze hatten (sehr richtig!), und darum möchte ich nicht, dass wir als Prinzip aufstellen: wir wollen wechseln. Wir wollen den Besten, den wir in unserem Verein finden, den hervorragendsten Mann, der würdig ist, an eine Stelle zu treten, an der unsere früheren Vorsitzenden waren — den wollen wir wählen. Ist er aus der Technik, — gut! — ist er ein Mann der Wissenschaft — vielleicht noch besser! Die Bedeutung, die unser Verein dadurch hat, dass er an der Spitze der wissenschaftlichen Bestrebungen steht, hat ihm sicherlich noch nichts geschadet. (Herr Dr. Böttinger: Sehr richtig!) — Also diese Herren wegen eines Wechsels ausschliessen zu wollen, das wäre das letzte, was ich befürworten möchte. (Herr Dr. Böttinger: Sehr richtig!) (Beifall.)

Zweiter Vorsitzender: Ich muss aber nur richtig stellen, dass ich übersehen habe, zu sagen, es solle eine Bindung nach der Richtung hin nicht eintreten. Ich muss auch eins richtig stellen, was ich heute früh gesagt habe, dass ein Hauptgrund für Herrn Professor van't Hoff, seinen Vorsitz niederzulegen, nicht seine

1) Der Abonnementspreis für die Zeitschrift wird dementsprechend ebenfalls auf 20 Mk. festgesetzt.

Teilnahme an dem Internationalen Kongress ist, sondern weil Professor van't Hoff in diesem Jahre als erster stellvertretender Vorsitzender die Naturforscherversammlung in Karlsbad vorzubereiten hat und im nächsten Jahre als erster Vorsitzender diese weitgehenden Arbeiten unserer ersten deutschen wissenschaftlichen Gesellschaft zu führen hat.

Ich eröffne die Debatte über die Anregung des Herrn Oskar von Miller.

Herr Geheimrat Prof. Dr. Ostwald-Leipzig: Ich möchte nur um eine Aufklärung bitten. Die Angelegenheit ist in zweierlei Form behandelt worden — ich weiss im Augenblick nicht, worauf das zurückzuführen ist —, einerseits nämlich in der Gestalt, dass es sich nur um einen Wechsel der vorhandenen Personen handelt, dass Herr Professor van't Hoff die übliche Thätigkeit, die dem ersten Vorsitzenden zukommt, vermöge der Machtvollkommenheit, die im Vorstande ja herrscht und die dann von der Hauptversammlung zu bestätigen ist, dem zweiten Vorsitzenden überträgt. Das wäre also einfach eine geschäftsmässige Verschiebung infolge der vorhandenen äusseren Bedingungen. Dann aber habe ich wiederum den Eindruck gehabt, als sollte die Angelegenheit so behandelt werden, dass eine völlige Neuwahl stattfinden sollte. Ich möchte gern darüber Klarheit haben, was von beidem eigentlich gemeint ist.

Zweiter Vorsitzender: Es ist die Absicht des Vorstandes, der Generalversammlung anheim zu geben, wen sie zum Vorsitzenden wählen will (Herr Geheimrat Prof. Dr. Ostwald: Also eine reelle Neuwahl?) — eine vollständige Neuwahl. (Herr Geheimrat Prof. Dr. Ostwald: Dann bin ich zufrieden!) — Es ist nicht Sache des Vorstandes, über diese Aemter zu beschliessen; darüber bestimmt die Generalversammlung. Die anderen Aemter, Schriftführer u. s. w. werden innerhalb des von der Generalversammlung gewählten Vorstandes verteilt.

Herr Prof. Dr. van't Hoff-Charlottenburg: Ich möchte doch noch gern meine Gründe betonen, damit kein Missverständnis besteht. Die Abwechslung zwischen Technik und Wissenschaft ist mir sehr sympathisch, weil ich den Eindruck bekommen habe, dass der Gesellschaft die Gefahr droht, die Fühlung mit der Technik allmählich zu verlieren. Aber das an und für sich würde mich doch nicht zum Ausscheiden veranlasst haben. Ein zweites Argument fügte sich hinzu, und das ist dieses, dass ich es für die Entwicklung der Gesellschaft gesund und normal finde, dass der Vorsitzende wechselt. Wir haben eine Zeit von drei Jahren. In dieser Zeit widmen wir uns der Gesellschaft mit vollstem Interesse. Dann muss wieder einmal ein frischer Mann kommen, der wieder das Seinige leistet mit neuen Gesichtspunkten. Und dann drittens — und das ist schon an und für sich für mich ganz entscheidend, — kommt in Betracht die grosse Last, die ich wegen der Naturforscher-Versammlung haben werde. Ich habe von mehreren Kollegen gehört, das Präsidium dieser Versammlung nimmt einem das ganze Jahr ganz und gar, und ich möchte das doch nicht zum Schaden der Gesellschaft thun.

Herr Dr. Buchner-Mannheim: Ich möchte mir erlauben, den Antrag zu stellen, namentlich nachdem jetzt der Name der Gesellschaft geändert werden soll und insbesondere die technischen Kreise zukünftig mehr zur Mitwirkung an der bezüglich der Ziele zu erweiternden Gesellschaft herangezogen werden sollen, in diesem Uebergangsstadium einen Herrn aus der Technik an die Spitze der Gesellschaft zu stellen. Gerade nachdem die Elektrochemische Gesellschaft in eine solche für angewandte physikalische Chemie umgewandelt werden soll, würden sich vielleicht viele technische Kreise dann für die Probleme der physikalischen Chemie überhaupt mehr begeistern können, wenn sie zur praktischen Mitarbeit an der Entwicklung derselben beigezogen werden und in der Spitze der Gesellschaft Vertretung haben.

Ich möchte mir also gestatten, die Versammlung aufzufordern, einen Herrn aus der Technik an die Spitze der Gesellschaft zu stellen, insbesondere nachdem auch unser jetziger Präsident diesen Rat, gewiss nach bestem Wissen und Gewissen, der Versammlung gegeben hat.

Zweiter Vorsitzender: Wird das Wort zur Generaldebatte noch weiter gewünscht? — Es ist das nicht der Fall. Also, meine Herren, die Wahl wird dann morgen früh in der üblichen Weise vorgenommen werden, wo es natürlich selbstverständlich ist, dass nur Mitglieder der Gesellschaft ihre Stimmen in dieser Sache abzugeben berechtigt sind.

Wir kommen nunmehr zu Punkt 2: Aenderung der Ziele und des Namens der Gesellschaft, und ich möchte vorschlagen, dass wir die Debatte hier in zwei Teile teilen: einmal die Aenderung der Ziele, und dann daran anschliessend die Aenderung des Namens. Ich habe Ihnen zu berichten, dass in Freiburg die Frage schon besprochen worden ist, dass damals beschlossen wurde, im Anschluss an die Naturforscherversammlung in Hamburg eine ausserordentliche Generalversammlung des Vereins einzuberufen, um hierüber Beschluss zu fassen, da in Freiburg die Frage noch nicht geklärt genug war. Der Vorstand hat es aber unterlassen, diesen Beschluss zur Ausführung zu bringen, da er sich überzeugen musste, dass bei einer so grossen Versammlung, wie die Naturforscherversammlung, und so kurz nach der stattgehabten Versammlung in Freiburg es nicht gut möglich sei, nicht wahrscheinlich sei, dass eine genügende Zahl von Mitgliedern nochmals nach Hamburg kommen würde, und besonders nicht kommen würde, nur um diese eine Frage zu erledigen, und bei dieser grossen Wichtigkeit und Tragweite derselben ist damals im Vorstande beschlossen worden, die ganze Frage bis zur ordentlichen Generalversammlung, bei der dann immer eine wesentlich grössere Zahl von Mitgliedern anwesend ist, zu vertagen.

Ich darf dann vielleicht Herrn Geheimrat Prof. Dr. Ostwald bitten, das Wort zu nehmen.

Herr Geheimrat Prof. Dr. Ostwald-Leipzig: Wenn wir die Erörterung in der von unserem Vorsitzenden festgesetzten Ordnung vornehmen, so haben wir uns zunächst mit der Frage zu befassen, ob in dem Sinne

des Freiburger Antrages das Thätigkeitsgebiet der Gesellschaft auf den ganzen Umfang der physikalischen Chemie mit besonderer Rücksicht auf die technische Anwendung dieses Wissensgebietes erweitert werden soll. Soviel mir bekannt ist, ist ausser von seiten der Schweizer Ortsgruppe ein Widerspruch gegen diesen Antrag nicht zu Tage getreten, und ich möchte, damit wir uns nicht unnütz um Dinge bemühen, über die wir alle einig sind, zunächst den Herrn Vorsitzenden bitten, die Versammlung zu fragen, ob unter Ihnen der eine oder der andere ist, welcher gegen diese Pläne etwas einzuwenden hat, und was er gegen diese Pläne einzuwenden hat.

Zweiter Vorsitzender: Meine Herren, wird das Wort gewünscht? Herr Geheimrat Ostwald hat einen positiven Antrag gestellt, die Bitte an die Mitglieder, sich dahin zu äussern, ob sie mit einer Erweiterung der Ziele der Gesellschaft auf das ganze Gebiet der physikalischen Chemie statt der bisherigen Beschränkung auf die Elektrochemie einverstanden sind, oder ob hiergegen Bedenken sind, und eventuell welche.

Herr Dr. Oskar Schmidt-Zürich: Der Herr Vorredner zog besonders die Aeusserung der Schweizerischen Ortsgruppe an, nach welcher dieselbe sich gegen eine Erweiterung der Ziele und gegen eine Namensänderung der Deutschen Gesellschaft erklärt hat. Ich bin in der Lage, als Vorstand der Schweizer Ortsgruppe mitteilen zu können, dass der eigentliche Grund, weshalb man in der Schweiz sich gegen eine Namensänderung und Zieländerung gewehrt hat, weniger in der Erweiterung der Ziele gelegen hat, als in der Namensänderung. Es war das letztere ganz besonders maassgebend für die Opposition, die seitens der Schweizerischen Mitglieder gegen den Freiburger Antrag gemacht wurde, und ich kann den anwesenden Herren versichern, dass sich aller Wahrscheinlichkeit nach die Schweizerische Ortsgruppe weniger oder gar nicht gegen eine Erweiterung der Ziele sträuben wird, sondern lediglich gegen eine eventuelle Namensänderung. Dies zur Sache.

Herr Geheimrat Prof. Dr. Ostwald-Leipzig: Ich habe nicht das Wort gewünscht, aber ich nehme es gern, um mit herzlicher Befriedigung zu konstatieren, dass auch die Schweizer Ortsgruppe die in ihrem ersten Beschluss ausgesprochenen sachlichen Bedenken offenbar fallen gelassen hat. In dem Bericht der Ortsgruppe, über den uns Herr Professor Wagner heute kurz Mitteilung gemacht hat, ist ja auch die sachliche Motivierung gegeben, dass der Schwerpunkt der hierauf bezüglichen industriellen Thätigkeit der Schweiz noch ganz und gar auf dem Boden der Elektrochemie liegt und auch voraussichlich in nächster Zeit liegen wird. Nun, die voraussichtliche Zukunft eines so entwicklungsreichen und entwicklungskräftigen Gebietes, wie des unsrigen, kann man über mehr als drei Monate nicht voraussehen, und wir müssen einen Beschluss für ein Jahr fassen.

Also ich begrüsse es wiederholt, dass eben diese Beschränkung wegen einer nicht übersehbaren Zukunft gefallen ist, und die Namensänderung wird ja erst später zur Verhandlung kommen.

Zweiter Vorsitzender: Das Wort wird weiter nicht gewünscht. Also ich glaube, feststellen zu können, dass in der morgigen Sitzung die Versammlung einstimmig den Antrag auf Erweiterung der Ziele der Gesellschaft gutheissen wird. (Beifall.) Wir kommen nunmehr dann zum zweiten Teil dieses Antrages, auf Abänderung des Namens der Gesellschaft. Auch mit dieser Frage hat sich der Vorstand gestern eingehend beschäftigt, es konnte aber eine Majorität in der Frage nicht erzielt werden, oder wenigstens keine positive Majorität, derart, dass der Vorstand sagen könnte, er macht diesen Antrag zu dem seinigen und unterstützt ihn. Denn von den zehn Herren, die anwesend waren, haben fünf gegen eine Abänderung des Namens sich ausgesprochen. Ein Herr war im Zweifel, ob unter dem Namen „Deutsche Elektrochemische Gesellschaft" auch die erweiterten Ziele würden durchgeführt werden können, ob das richtig sei, und er enthielt sich deshalb der Abstimmung, während vier Herren dem Antrage ihre Zustimmung gaben. Es lagen dann auch verschiedene Anträge vor, welcher Name für den Fall gewählt werden sollte, dass die Generalversammlung im Prinzip beschliessen würde, auf eine Abänderung des Namens einzutreten. Es wurde beantragt, erstens einfach die „Deutsche Bunsen Gesellschaft", oder die „Deutsche Bunsen Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie", oder die „Deutsche Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie", unter Auslassung des Wortes „Bunsen", und schliesslich die „Deutsche physikalisch-chemische Gesellschaft". Es wurde dann beschlossen, dass, nachdem die Generalversammlung Stellung zu der Frage genommen hätte, der Vorstand heute Abend nochmals zusammentreten, weitere Beschlüsse fassen und Sie Ihnen dann morgen wieder unterbreiten sollte. Für uns liegt also heute die Frage zur Entschliessung vor: Ist eine Abänderung des Namens der Gesellschaft erwünscht, und erachtet es die Mehrzahl der Mitglieder für notwendig, dass, infolge des soeben gefassten Beschlusses, die Ziele der Gesellschaft zu erweitern, auch dementsprechend eine Abänderung des Namens stattfindet? Es ist auch da bei der Debatte hervorgehoben worden, dass es jedenfalls nicht wünschenswert sein würde, den Namen der Zeitschrift, die jetzt etabliert ist, nun jetzt schon umzuändern. Nachdem ich Ihnen sachlich berichtet habe über das, was im Vorstande vorgefallen ist, möchte ich Sie bitten, meine Herren, jetzt das Wort dazu zu nehmen.

Herr Geheimrat Professor Dr. Ostwald-Leipzig: Ich möchte nur zur Ergänzung der Mitteilungen unseres Herrn Vorsitzenden folgendes angeben. Nachdem anfangs die Meinungen über die zu wählenden Namen ziemlich stark hin- und hergeschwankt hatten, einigten sich diejenigen Mitglieder des Vorstandes, welche für eine Aenderung des Namens waren, einstimmig — also in dieser Gruppe einstimmig — auf die Form „Deutsche

Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie". In diesem Namen haben sich zwei anfangs etwas auseinandergehende Strömungen getroffen, und das ist also der gemeinsame Standpunkt, den die Vertreter der Namensänderung gestern im Vorstande eingenommen haben. Gleichzeitig ist, wenn auch formell darüber nicht abgestimmt wurde, aber doch, soviel ich den Eindruck gehabt habe, ziemlich einstimmig die Meinung zur Geltung gekommen, dass man den Titel der Zeitung vorläufig unverändert lässt, was den Kopf betrifft, und nur, falls eine Namensänderung beschlossen wird, hinzufügt: Organ der .... und dann kommt der Name der Gesellschaft, so dass mindestens ein Jahr noch die Zeitung mit ihrem bisherigen Kopf bestehen bleibt und im Publikum also reichlich Zeit vorhanden ist, sich an den neuen Titel, der dann unterhalb des Kopfes erscheint, zu gewöhnen, und nicht erschreckt zu sein, wenn dann dieser neue Titel, der ja vielleicht durch eine vorsichtige Steigerung der Typen immer deutlicher und deutlicher in die Erscheinung treten kann (Heiterkeit), endlich den Kopf der Zeitschrift selbst bildet. Also das ist die Sachlage, wie sie sich aus der Diskussion im Vorstande ergeben hat, und ich möchte den Herrn Vorsitzenden bitten, nun die Diskussion im Kreise der Gesellschaft fortgehen zu lassen.

Zweiter Vorsitzender: Darf ich die Herren, die pro und contra sind, bitten, das Wort zu nehmen. Der parlamentarischen Praxis zufolge haben die Gegner zuerst das Wort.

Herr Oscar von Miller-München: Meine Herren! Wenn ich das Wort ergreife, so thue ich dies gerade deshalb, weil ich dem Vorschlage fremder und unbefangener gegenüberstehe, als viele von Ihnen, indem ich denselben erst gestern zum erstenmal ventilieren hörte. Was nun den Vorschlag anbelangt, so würde ich ihm persönlich ausserordentlich sympathisch gegenüberstehen, und zwar deshalb, weil er von der Person des Herrn Geheimrat Ostwald herrührt. Sachlich scheint mir jedoch die Namensänderung nicht ganz geeignet. Erstens hat unser Verein unter dem bisherigen Namen doch so sehr an Ansehen gewonnen, er hat sich unter dem bisherigen Namen so viele Freunde erworben, dass es jedem schwer werden wird, den guten Namen herzugeben, um nur vielleicht einen besseren zu erwerben. Die Erweiterung der Ziele, die der Verein anstrebt, würden eine Namensänderung nicht bedingen. Auch schon jetzt hat der Verein nicht ängstlich alles, was nicht reine Elektrochemie war, von der Zeitschrift oder von den Verhandlungen ausgeschlossen. Ich möchte darauf aufmerksam machen, dass man auch bisher bereits über Wasserkräfte sprechen durfte, dass auch reine thermische Erfindungen bei uns besprochen wurden, obwohl diese nicht zur Elektrochemie gehören. Es geht mit einem Verein eben oft so wie z. B. mit einer Wirtschaft. Wenn ein Weinwirt nebenbei Flaschenbier verschenkt (Heiterkeit), deshalb muss er noch nicht anschreiben: Weinwirtschaft und Flaschenbier-Ausschank. (Grosse Heiterkeit.) Ich kann mich hineinfühlen in den Gedankengang eines Forschers, der gewöhnt ist, jede Sache genau nach deren Zusammensetzung durch Nitro-, Hypo-, Para- u. s. w. zu bezeichnen, damit ganz genau erkenntlich ist, welche einzelne Stoffe in der Zusammensetzung enthalten sind, Dass einem solchen Forscher auch die Lust anfällt, auch bei einem Verein die verschiedenen Zwecke im Namen auszudrücken, finde ich vollständig begreiflich. (Heiterkeit.) Aber unser Verein hat es ja nicht nur ausschliesslich mit den Forschern zu thun, die so genau wissen, welcher Unterschied zwischen einem Verein, der Thermo-Erscheinungen oder chemische Erscheinungen verfolgt u. s. w., besteht, sondern unser Verein wird von der ganzen Welt als eine Vereinigung betrachtet, die alle mit der Physik oder Chemie in Verbindung stehende Probleme prüft, ob es sich nun um Carbid, oder Aluminium, oder die Nernst-Lampe, oder, weiss Gott, was handelt, mit diesen Sachen verknüpft der Laie den Namen „Elektrochemischer Verein", und wenn Sie den Namen ändern, so würden manche Stadtvertretungen es viel schwieriger haben, ihren Stadträten klar zu machen, was für ein Verein kommt (Heiterkeit), als wenn sie ihnen sagen dürfen: es kommt der Elektrochemische Verein. Nun ist ja ein Name in Vorschlag gebracht, der nicht mit der Erweiterung der Ziele zusammenhängt, sondern der einen um die Wissenschaft hochverdienten Mann ehren soll, nämlich der Name „Bunsen-Verein". Meine Herren! Es giebt sicherlich nicht nur in unserem Kreise, sondern in den Kreisen aller, die Naturwissenschaften irgendwo studiert haben, keinen, der nicht die höchste Freude hätte, wenn solche Forscher, wie ein Bunsen, geehrt werden, wie man sie nur ehren kann. Aber fraglich ist es, ob die richtige Ehrung gerade die ist, dass man einen Verein danach bezeichnet. Ich habe im allgemeinen nicht die Ueberzeugung, dass man Vereine an Namen knüpfen soll. Es gäbe ja Namen, die unseren Verein gerade für seine Bestrebungen sofort populär machen würden, wenn Sie ihn „Ostwald-Verein" oder „van't Hoff-Verein" nennen, so wissen die Leute, was für ein Verein es ist. Bei Bunsen würde vielleicht bei manchem Stadtrat die Frage entstehen: Das wird wohl ein Gasfachmänner-Verein sein. (Stürmische Heiterkeit.) Wir würden uns wirklich fast anonym der Welt gegenüber stellen, wenn wir den guten Namen, der der Allgemeinheit gegenüber so recht geläufig geworden ist, aufgeben. Es ist der Name „Deutsche Bunsen Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie" sehr gründlich, und er erinnert entschieden an die langen Ausdrücke, die auch sonst in der Chemie vorkommen (Heiterkeit), aber lieber ist mir doch der Name „Deutsche Elektrochemische Gesellschaft". (Anhaltender stürmischer Beifall.)

Herr Liebenow-Berlin: Meine Herren! Ich könnte eigentlich besser augenblicklich den Mund halten. Herr von Miller hat ja sehr viel besser zum Ausdruck gebracht, was ich vor einem Jahre zu sagen versuchte. Ich würde auch kein Wort sagen, wenn

ich nicht einen Vorschlag machen wollte, den ich eigentlich in Parenthese zu machen wünschte. Herr Geheimrat Ostwald ist ja damals davon ausgegangen, den Namen des Vereins zu ändern, um ihn auch einigen anderen etwas weiter von uns entfernt liegenden technischen Gesellschaften u. s. w. schmackhaft zu machen. Es giebt ja allerdings eine Reihe von Gesellschaften, Fabriken, die nicht genau elektrophysikalische oder elektrochemische Sachen treiben; — Herr Professor Bredig erinnerte gerade an Kontaktchemie im vorigen Jahre — genug, es sind eben verschiedene technische Gesellschaften da, die vielleicht an dem Namen „Elektrochemische Gesellschaft" zunächst Anstoss nehmen, und die nicht so leicht beitreten, wenn wir „Elektrochemische Gesellschaft" heissen, als wenn wir einen etwas neutraleren Namen wählen. Ich möchte aber sagen, dass ich der Ueberzeugung bin, dass auch diese Dinge sich wahrscheinlich im Laufe der Zeit als hierher gehörige elektrochemische Dinge herausstellen werden, und dass ich glaube, dass es augenblicklich nicht schaden wird, wenn auch Gesellschaften, die sonst nur physikalisch-chemische Sachen bereiten, uns näher kommen. — Ich habe damals schon gesagt, dass ein Name ja an und für sich ganz gleichgültig ist. Wie man das Kind heute nennt, wenn es geboren ist, das ist egal. Aber wenn es wächst, dann hat es seinen Namen, und wenn es nun selbst eine Persönlichkeit wird, dann füllt es diesen Namen aus, und jeder, der diesen Namen hört, der empfindet das unter diesem Namen, was das Kind geleistet hat. Wenn wir heute also unseren Namen ändern, so, meine ich, werden wir unsere siebenjährige Arbeit — ich denke es sind sieben Jahre —, die wir dazu verwandt haben, unserem Namen einen guten Klang zu geben, verschwendet haben, wenn auch nicht im ganzen, so doch im grossen, denn wir nehmen einen neuen Namen an, und überall, wo der Name gehört wird, da ist er ein neuer Klang, und wir müssen erst wieder von neuem sagen: Ja, das ist eigentlich die Elektrochemische Gesellschaft, die schon damals von sich reden machte. Deswegen möchte ich Sie bitten, dafür zu stimmen, dass wir den Namen nicht ändern, damit unsere Arbeit, die wir geleistet haben, nicht, zum Teil wenigstens, als Propoganda verloren sein könnte. — Ich möchte noch einen Punkt daran knüpfen, und zwar sozusagen in Parenthese. Herr Professor Ostwald ist eben davon ausgegangen, dass wir weitere Ziele haben. Wir müssen ja unsere Ziele sicher erweitern, wir können unsere Ziele auf alle Punkte bringen, die einigermaassen mit der Elektrochemie zusammenhängen, gerade für die Technik. In der Technik ist die Elektrochemie, abgesehen von der Kontaktchemie, die in der Schwefelsäurefabrikation augenblicklich hoch kommt, diejenige, die sich eines guten Rufes erfreut. Wenn wir also unseren Namen „Elektrochemische Gesellschaft" behalten, so würden wir jedenfalls immer einen grossen Teil der Techniker zu uns ziehen. Man hat gesagt, diese Versammlungen würden von Technikern mehr besucht werden, wenn wir technische Vorträge in der Gesellschaft behandeln würden. Meine Herren, das wird immer seine Schwierigkeiten haben. Wir werden ja einige technische Vorträge haben, wie in diesem Jahre, aber der Techniker — Sie wissen es selbst — das Beste, was er wissen kann, darf er gewöhnlich doch nicht sagen, und so werden wir wohl mehr auf theoretische Vorträge beschränkt sein. Ich wüsste aber wohl ein Thema — und das möchte ich hier in Parenthese dem Vorstande wohl empfehlen, dass er sich mit dieser Frage beschäftige — ich wüsste wohl ein Thema, welches nicht bloss den Theoretikern, sondern auch den technischen Kreisen den Besuch der Versammlungen zu einem Hochgenuss machen könnte, das wäre, wenn es dem Vorstande gelänge, diejenigen Herren, die nun diese Wissenschaft hochgebracht haben, zu bewegen, dass vielleicht einer oder der andere in jeder Versammlung eine Stunde reserviert erhielte, in der er die Anfangsgründe dieser Wissenschaft in einer populären Sprache, in der Sprache eines Schiller oder Goethe, hier vortrüge. Es würde ja den Wissenden dieses vielleicht nichts Neues darbieten, es würde ihnen aber ein Genuss sein, mehr des Herzens als des Verstandes, und den Techniker, der es nicht weiss, oder der es nur halb weiss, würde es hinziehen, um nun ganz und gar diese Wissenschaft zu erlernen, von der wir hier die Koryphäen unter uns haben, die diese Wissenschaft begründet haben. Ich glaube, dass Herr Geheimrat Ostwald zum Teil eben davon ausgegangen ist, dass er diese Wissenschaft verbreiten möchte. Es kann ja im ersten Augenblick so klingen, als ob das eine gewisse Eitelkeit wäre, mit der er seine Wissenschaft nun unter den Menschen verbreiten möchte. Aber wir müssen doch sagen, dass wir alle in diesem Glauben selig sind, und dass wir ebenfalls wünschen, dass diese Wissenschaft sich möglichst ausbreite, nicht bloss damit sie ausgebreitet würde, sondern damit die deutsche Technik allezeit voran ist aller Technik auf dem Erdenkreise. Ich glaube, wenn wir einen solchen Punkt ins Auge fassen, dass eben durch eine populäre Sprache diese Wissenschaft mehr verbreitet würde, auch das Ziel erreicht würde, das Herr Geheimrat Ostwald durch die Veränderung des Namens mit angestrebt hat. Ich glaube, dass er eben die Verbreitung dieser Wissenschaft mehr auf breiterer Basis, durch den breiteren Rahmen angestrebt hat, dass es aber doch nicht notwendig ist, den Namen zu ändern, sondern dass wir auch auf anderen Wegen vielleicht in der Lage sind, diese Wissenschaft zu unser aller Gedeihen weiter auszubreiten. (Beifall.)

Zweiter Vorsitzender: Herr Geheimrat Ostwald bittet weitere Gegner, zuerst zu sprechen. (Kleine Pause.) Es ist keiner mehr da. (Heiterkeit.)

Herr Geheimrat Prof. Dr. Ostwald-Leipzig: Ja, meine Herren, dann bin ich gezwungen, das Wort zu nehmen. Die Sache sieht ja völlig hoffnungslos aus nach den reichlichen, wohlverdienten Zurufen, die Sie Herrn von Miller haben zukommen lassen, und Sie müssen schon Geduld haben, wenn ich die von ihm vorgebrachten, teils intellektuellen, teils gefühlsmässigen

Argumente einzeln zu analysieren versuche. Er selbst wird es mir verzeihen, da er mir ja diesen Beruf selbst zugeschrieben hat. Also was zunächst die Aeusserung anbelangt, dass der Name der Elektrochemischen Gesellschaft uns die Achtung erworben hat, deren wir uns erfreuen, und dass es ein grosser Verlust wäre, dieses so angesammelte Kapital aufzugeben, so möchte ich doch in aller Bescheidenheit bemerken, dass nicht der Name der Gesellschaft, sondern die Leistungen der Gesellschaftsmitglieder den eigentlichen Inhalt dieses Kapitals bilden, und dass die Wahl des Namens durch die Zeitumstände vor sechs oder sieben Jahren gekommen war. Elektrochemie ging damals eben hoch, und um dieses Banner konnten wir alles scharen, was wir einigermaassen brauchten und wünschten, und unter diesem Banner haben wir unsere ersten Arbeiten mit Erfolg und Freude ausgeführt. Aber die Lage ist jetzt nicht so, dass wir den Weinschank fortsetzen und dabei nur daneben ein kleines Flaschenbiergeschäft aufthun, sondern mir scheint, die Sache liegt umgekehrt. Der Gaul der Elektrochemie befindet sich augenblicklich nicht gerade in glänzendem Futterzustande (Heiterkeit), und was wir etwa mit dem Namen „Elektrochemie" leisten konnten, haben wir, glaube ich, in den vergangenen sechs oder sieben Jahren reichlich gethan. Wir thun wohl, wenn wir ihm — in der Wissenschaft thun wir es schon — ein wenig Ruhe gönnen, dass er wieder zu Kräften kommt, und uns den anderen, den riesigen anderen Gebieten der allgemeinen Chemie zuwenden, von denen die Elektrochemie nur einen kleinen Teil bildet, einen Teil, der zeitweilig stark in den Vordergrund getreten ist, der aber wohl im Augenblick im Begriff ist, sich auf etwas ruhigere Verhältnisse einzurichten. Wir würden also in die Lage kommen, dass wir nachher Elektrochemische Gesellschaft heissen und Elektrochemie nur eine verhältnismässig kleine Rolle in unserer Thätigkeit spielt.

Ja, dagegen wird also gesagt: wir können uns nicht recht getrauen, den neuen Namen zu versuchen, wir wissen nicht, wohin das führt. Wir haben, beschlossen zwar nicht, aber es hat sich ja gar keine Stimme dagegen gemeldet, wir sind vollkommen einig darüber, dass wir das Gebiet unserer Thätigkeit erweitern wollen, wir haben die gute elektrische Anlage gemacht — Herr von Miller, ich spreche direkt zu ihrem Gemüt — und jetzt wollen wir den Strom nicht hineinlassen, weil wir nicht recht wissen, was daraus werden könnte. Wenn wir unsere Ziele so ausserordentlich erweitern — man kann es ja nicht zahlenmässig angeben, es handelt sich aber um einen Teil zum Ganzen — dann müssen wir doch die Konsequenzen unseres Beschlusses ziehen. Auch glaube ich nicht, dass die Elektrochemische Gesellschaft ihre Anhänger, Bewunderer und Förderer in einem Kreise sucht und zu suchen hat, in welchem man nicht wohl darüber orientiert ist, was der Name Bunsen bedeutet. Leute, die von Bunsen nichts wissen, haben mit unseren Interessen und Bestrebungen höchstens einmal zufällig zu thun, und auf diese mögliche Kenntnis oder Unkenntnis Rücksicht zu nehmen, glaube ich, liegt ausserhalb des Gebietes, das auch ein vorsichtiger Mensch sich in Betracht nehmen muss. (Zuruf: Das glaube ich nicht!)

Dann hat Herr von Miller einiges gegen die Länge des Namens eingewendet. Ich habe im vorigen Jahre in Freiburg noch viel längere und schönere Namen zur Auswahl gestellt. (Heiterkeit.) Sie haben gar keine Sympathie gefunden. Ich hatte damals den einfachen Namen „Deutsche Bunsen-Gesellschaft" vorgeschlagen. Ich habe mich ja zu der Konzession bereit erklärt, als Hilfsmittel der Verbreitung die erklärende Bemerkung „für angewandte physikalische Chemie" zuzusetzen; natürlich wird im mündlichen Verkehr, und im Handumdrehen auch im schriftlichen Verkehr, immer einfach von der „Bunsen Gesellschaft" die Rede sein, und wir sind nicht genötigt, etwa wie der Verein mit dem langen Namen, den ganzen Namen auszusprechen, um verständlich zu werden. „Bunsen Gesellschaft" wird thatsächlich binnen kurzer Frist verständlich werden, und damit kommen wir dann auch um diese Schwierigkeit herum.

Herr Liebenow hat dann geäussert, er sei der Meinung, dass auch Katalyse und alle diese Dinge über kurz oder lang elektrochemisch werden. Nun, wir können uns heute darüber nicht unterhalten. Ich bin nicht dieser Meinung, und ich meine, dass in der That grosse Gebiete der Chemie vorhanden sind, die keine elektrochemische Natur haben. Aber es liegt noch etwas vor, was bisher noch nicht berührt ist und was ich hier gleich anknüpfen möchte. Wir haben es ja nicht nur mit der Elektrochemie und mit der physikalischen Chemie zu thun. Unsere Aufgabe ist, die neuen Hilfsmittel der Wissenschaft, insbesondere auf das Gebiet der anorganischen Chemie anzuwenden. Das wird durch den Namen „Bunsen Gesellschaft" vollständig gedeckt, denn Bunsens Grösse bestand darin, dass er rein chemische Probleme — in dem begrenzten Wortsinn, wie das jetzt verstanden wird: unter der reinen Chemie versteht man die Chemie, an die man gewöhnt ist, und unter der unreinen die, an die man nicht gewöhnt ist (Heiterkeit) — also rein chemische Probleme hat Bunsen mit den grossen Hilfsmitteln seiner mathematischen und physikalischen Bildung bewältigt. Wir haben eben leidlich Ordnung in unserem theoretischen Hause gemacht. Wir gehen jetzt mit frischem Mut und frischen Kräften an die Aufgabe heran, diese Hilfsmittel überall dort anzuwenden, wo wir eine Möglichkeit dazu sehen. Darin sind mir die Aeusserungen von Herrn Liebenow so ausserordentlich sympathisch, dass sie auf die Propaganda und die Lehrarbeit des gelehrten Teiles unserer Gesellschaft hinweisen. Aber ich weise darauf hin, dass wir bereits eine derartige Lehrarbeit hinter uns haben. Wir haben in den ersten Jahren unseres Bestehens jahraus jahrein Wanderredner durch ganz Deutschland herumgeschickt, und daher rührt es, dass heutzutage in der Technik Ionenbegriffe und Wanderungsverhältnisse und elektromotorische Kräfte und alle diese Dinge so geläufig sind, wie in der Elektrotechnik Volt und Ohm. Dass wir, wenn wir unsere Ziele erweitern und die Erweiterung unserer

Ziele ernst nehmen, dann eine ähnliche Propaganda-Arbeit für das ganze grosse Gebiet der allgemeinen Chemie in Angriff nehmen, das ist für mich eine ganz selbstverständliche Sache, und ich stelle mich persönlich, wenn ich auch nicht gerade mit der Form einverstanden bin, die Herr Liebenow vorgeschlagen hat, in jeder Beziehung für derartige Arbeiten, die ich für ausserordentlich segensreich und nützlich halte, zur Verfügung. Aber das setzt eben voraus, dass wir mit vollem Bewusstsein in breiter Front unsere Thätigkeit beginnen, und warum wir da ängstlich uns hinter einen zwar wohlerworbenen, aber zu engen Namen verkriechen wollen, warum wir nicht uns jugendfrisch, nicht kapitalvermehrungsfähig genug fühlen wollen, um die grossen Aufgaben zu übernehmen, die uns der Name stellt — denn wir stellen unser Ziel erheblich höher, als wir es bisher gestellt hatten — ja, ich glaube, weder Herr von Miller hat die Empfindung, dass wir uns zurückzuziehen brauchen, noch sehen wir sonst im Verlaufe der heutigen Verhandlungen, dass von Marasmus und Ermüdung die Rede sein könnte.

Dann möchte ich noch als weiteres Ueberlegungsmaterial hinzufügen, dass allerdings die Frage der Ausbreitung unserer Thätigkeit von der Bedeutung unserer erweiterten Ziele sehr deutlich abhängt. Den Herren aus Schwaben wird der Name des Herrn Geheimrat von Duttenhofer aus Rottweil geläufig sein. Ich habe von Herrn von Duttenhofer die Erklärung empfangen: einer Bunsen Gesellschaft würde er mit Freuden beitreten und die vielen mit ihm verbundenen Anstalten u. s. w. zum Beitritt veranlassen. Für die Elektrochemische Gesellschaft hätte er einstweilen kein Herz in sich finden können. Nun, das ist ein Fall zu vielen. Sie werden mir gegenteilige Fälle auch anführen können. Ich führe ihn nur an, um Ihnen anzudeuten, dass wirklich derartige Verhältnisse, wie sie von Herrn Liebenow im gegenteiligen Sinne betont werden, doch vorliegen.

Dann möchte ich noch an einen Gedanken anknüpfen, den Herr Liebenow mir ebenfalls aus dem Herzen gesprochen hat — es wird ihn wahrscheinlich überraschen (Herr Liebenow: Warum denn? Heiterkeit) — das ist die Perspektive auf unsere deutsche Technik. Wir sind augenblicklich in einer Zeit wirtschaftlichen Niederganges, von dem so gut wie alle Erwerbsstände Deutschlands getroffen werden, mit Ausnahme der chemischen Industrie, insbesondere der Farbstoffindustrie. Diese blüht. Ja, ich habe wieder von 13 und 15 % Dividende gelesen, die im vorigen Jahre verteilt wurden. (Heiterkeit.) Da merkt man nicht das mindeste vom Niedergange. Das ist eine Erscheinung, die so wunderbar ist, dass man nach der Erklärung fragt. Diese Erklärung ist ja weltbekannt: wir diktieren den Markt, die Welt ist von uns abhängig, und infolgedessen ist es ganz einerlei, wie im übrigen die Verhältnisse gehen. Das Bedürfnis muss gedeckt werden, es kann nur bei uns gedeckt werden.

Wie ist die deutsche chemische Industrie auf diesen Standpunkt gelangt? Das ist ebenfalls weltbekannt: sie ist durch intensivste Anwendung der wissenschaftlichen Fortschritte dahin gelangt, daran ist nicht der geringste Zweifel vorhanden. Daraus geht die Konsequenz notwendig und unmittelbar hervor: wenn wir weiter und weiter die Gebiete unserer Industrie auf diesen idealen Zustand der wirtschaftlichen Unabhängigkeit vom Auslande bringen wollen, wenn wir uns in den Stand setzen wollen, sagen wir nur ein Beispiel, gelegentlich hohe Kornzölle aufzustellen, ohne dass wir uns vor irgend welchen Retorsionszöllen zu graulen haben, so haben wir nur dieses selbe Mittel anzuwenden, möglichst viel Intelligenz in unsere Industrie hineinzustecken, möglichst nur solche Dinge zu machen, die wir allein mit unserem hauptsächlichsten deutschen Produkt, mit geschulter Intelligenz herstellen können, und bei denen Handarbeit und rohe Maschinen eine geringere Rolle spielen. Das ist ein Programm, das wir ausführen müssen, ein Programm, für dessen Ausführung wiederum alle Dinge bereit sind. Ich kann aus meiner Erfahrung reden, dass augenblicklich technische Arbeiten im Gange sind, die ganz unmittelbar nicht aus der Elektrochemie, sondern aus anderen, von der Elektrochemie ganz unabhängigen Gebieten der allgemeinen Chemie ihren Ausgang genommen haben. Darüber werden wohl alle einig sein: wir wollen unsere Wissenschaft sobald als möglich in die Kreise der Technik bringen, wir wollen soweit als möglich dahin arbeiten, dass wir die Ziele, die wir auf dem beschränkten Gebiete der Elektrochemie erreicht haben, auch auf diesen grossen anderen Gebieten erreichen. Ja, meine Herren, wir bleiben in derselben Richtung. Aber wir müssen uns doch sagen: nehmen wir einen neuen Aufschwung, machen wir eine plötzliche Anstrengung, so ist es wohl angemessen, wenn wir nicht ängstlich fragen: geht vielleicht der eine oder der andere ab, weil er nicht weiss, wer Bunsen gewesen ist, sondern wir werden sagen: das neue Programm verlangt auch einen äusseren Ausdruck, wir wollen nicht Elektrochemiker mit dem Anhängsel von ein paar anderen Dingen aus der physikalischen Chemie sein, wir wollen als Verein, der diese grosse gesamte Wissenschaft vertritt, nicht nur thätig sein, sondern wir wollen uns als solcher Verein auch der Oeffentlichkeit vorstellen. Ich glaube, kein einziger unter uns hat nicht die Courage, sich zu sagen: das, was wir in bisherigen Weise Grosses haben machen können, das können wir auch mit dem neuen Namen und mit erheblichen Fortschritten von neuem machen.

Das ist also das Sachliche, was ich zu sagen habe. Es lässt sich dahin zusammenfassen: Wir wollen nicht ängstlich sein, Courage ist doch schliesslich das, womit man am weitesten kommt, namentlich, wenn man noch einen gewissen Fonds von realen Hilfsmitteln zur Verfügung hat. Wir wollen nicht ängstlich sein, wir wollen den grösseren Fortschritt, den wir jetzt versuchen, auch hinreichend kräftig betonen.

Schliesslich — ich weiss nicht, ob ich Ihnen überhaupt damit kommen soll, aber da es sich doch um eine Angelegenheit handelt, die mehr in das Gebiet des Gefühlslebens, mehr in das Gebiet der Aesthetik und des Geschmackes hineingreift —, will ich es wagen: ich kann es Ihnen nicht verhehlen, ich empfinde die

Angelegenheit ein wenig als eine Herzenssache. Diejenigen, die meine geschichtlichen Arbeiten genauer kennen, werden wissen, dass ich schon wiederholt Gelegenheit genommen habe, die falsche, die viel zu niedrige Stellung, welche die deutsche geistige Arbeit in den gewöhnlichen Geschichtsdarstellungen einnimmt, von Punkt zu Punkt zu rektifizieren. Wir haben hier einmal Gelegenheit, mit berechtigtem Stolze einen unserer allerglänzendsten Namen in den Vordergrund zu stellen. Ich glaube nicht, dass wir so bescheiden sein müssen, um nicht zu sagen, dass wir Bunsen ehren, wenn wir uns seinen Namen beilegen. Wir ehren uns natürlich viel mehr, wenn wir uns seinen Namen beizulegen wagen. Aber es ist ein bisschen gegenseitig, und es ist ein deutsch-patriotisches Gefühl, was mich veranlasst, Ihnen diese Sache nicht nur als eine Zweckmässigkeitsfrage, sondern als eine wirkliche Herzensangelegenheit vorzulegen und Sie zu bitten, die Bedenken, die ein vorsichtiger Haushalter ja immer haben muss, als nicht so stark erscheinend zu empfinden, um nicht den grossen moralischen Schwung mitzunehmen, den wir durch die Fahne Bunsens unserer Gesellschaft geben können. (Lebhafter Beifall.)

Herr Professor Lepsius-Griesheim: Meine Herren! Die Frage, die wir beraten, halte ich für eine ausserordentlich wichtige, ebenso wie Sie alle, und sie ist angeregt worden durch denjenigen, den wir als den Schöpfer unserer Gesellschaft ehren und kennen, und er hat sich die Frage, wie wir eben aus seiner Rede ersehen haben, sehr wohl überlegt, bevor er den Antrag gestellt hat. Ich kann es vollkommen verstehen, wenn wir uns auf den Standpunkt stellen, den Herr von Miller vorhin ausgesprochen hat, dass wir in dem Rahmen, der uns gewohnt ist, und unter dem Namen, den wir lieb gewonnen haben, auch weiter kämpfen wollen. Aber es handelt sich hier doch um materielle Dinge, die wir nicht nur vom Gefühlsstandpunkt aus beurteilen können. Herr Geheimrat Ostwald hat ja auch diese praktische Seite schon gestreift. Ich möchte darauf, und zwar gerade auch vom praktischen Standpunkte, vom Standpunkte des Vertreters der Technik, hier zurückkommen. Wir befinden uns ja thatsächlich an einem Wendepunkt. Wir haben die feste Absicht, unsere Ziele zu erweitern und zu verändern. Es ist das ganz sicherlich schon geschehen in der Vergangenheit, dass wir andere Gebiete herangezogen haben. Aber jetzt, im Moment wo wir es aussprechen, wo wir es in die Satzungen aufnehmen, halte ich es zunächst vom Standpunkte der Wahrheit aus für geboten, dieser Aenderung auch in dem Titel der Gesellschaft Ausdruck zu geben. Herr von Miller hat gesagt, ein langer und schöner Name sei den Chemikern ja sehr geläufig wegen der langen Namen, die in der Chemie ja vorkommen. Ja, diese langen Namen, die in der Chemie vorkommen, haben auch ihre Berechtigung, und wir machen sie auch nicht, weil sie lang sind, sondern weil sie das ausdrücken, was wir sagen wollen. Und das ist der Standpunkt, auf dem ich stehe, den ich für notwendig halte, dass wir im Titel unserer Gesellschaft in dem Moment, wo wir ihre Ziele ändern, das auch zum Ausdruck bringen. Ich weiss aus Erfahrung, dass in der Technik es eine Masse Leute giebt, die sich sehr gern mit diesen Dingen, die wir hier im Laufe dieser Jahre behandelt haben und kennen gelernt haben — die sich sehr gern mit einzelnen dieser Seiten und dieser interessanten Kapitel beschäftigen. Sie beschäftigen sich thatsächlich aber nicht damit, und zwar aus dem einfachen Grunde, weil die Elektrochemie nicht gerade in ihr Fach fällt. Wenn sie wüssten, dass die Gesellschaft sich schon seit Jahren mit anderen Dingen beschäftigt hat und jetzt im Begriff ist, sich mehr damit zu beschäftigen, und sich beschäftigt mit Dingen, die ausserordentlich vielen Technikern sehr nahe liegen, wenn sie das wüssten, so würden sie schon in der Vergangenheit unserer Elektrochemischen Geschaft beigetreten sein. Sie werden es aber thun in dem Moment, wo wir es ihnen ad oculos demonstrieren in dem Namen der Gesellschaft.

Ich weiss nicht, ob andere die Empfindung gehabt haben oder die Erfahrung gemacht haben, dass sich gewisse Kreise, namentlich in der angewandten Chemie und Physik, davor scheuen, eine gewisse Furcht haben, in ein solches Gebiet, wie die moderne Elektrochemie einzutreten, wenn sie nicht schon auf der Universität oder auf der Schule Gelegenheit gehabt haben, davon die Anfangsgründe kennen gelernt zu haben. Es ist das eine gewisse Kluft, die besteht bei allen denen, die nicht auf der Höhe der Wissenschaft stehen, sich nun hineinarbeiten zu müssen in eine Sache, die sie noch nicht kennen. Es schreckt viele Leute der Name „Elektrochemie“ geradezu ab, sich mit der physikalischen Chemie, mit den allgemeinen Dingen zu beschäftigen, weil sie in der Elektrochemie unerfahren sind, und ich glaube, wir handeln ganz im Sinne der Gesellschaft, und zwar im propagandistischen Sinne: wir sammeln Mitglieder, wir verbreiten unsere Zeitschrift, wir vermehren unseren Bestand, wenn wir unseren Titel erweitern, wenn wir alle die noch hineinsammeln, die ihre Fachthätigkeit in die physikalische Chemie, in die angewandte physikalische Chemie führt, nicht nur diejenigen, die in der Elektrochemie zu Hause sind. Ich halte es für ausserordentlich wichtig und wünschenswert, diese Punkte zu betonen, und glaube, dass das der Gesellschaft von Nutzen sein wird.

Im übrigen aber glaube ich, dass die Bedenken, die gegen eine Aenderung erhoben worden sind, sofern etwa ein Schaden der Gesellschaft zugefügt werden sollte, dass wir das nicht so tragisch zu nehmen brauchen, wie es dargestellt worden ist. Ich glaube, in diesem Sinne ist es ziemlich gleichgültig, wie unsere Gesellschaft heisst. Jeder, der unserer Gesellschaft angehört, weiss ganz genau, was sie ist, und jeder, der der Gesellschaft neu hinzugewonnen wird, wird unter dem neuen Titel, und zwar in der Absicht, dass möglichst deutlich ausgesprochen werden soll, was gemeint ist — noch leichter hinzugeführt werden, als bisher. Ein Schaden wird nach meiner Auffassung keineswegs dadurch herbeigeführt werden, aber sehr viel Nutzen.

Die Namensfrage zerfällt ja in verschiedene Teile. Die Lösung, die in dem ersten Vorschlage von Herrn Geheimrat Ostwald enthalten war, dass wir uns auf den Namen „Bunsen Gesellschaft" beschränken sollten, habe ich im ersten Moment auch für bedenklich gehalten, weil sie eben nicht anzeigt, was damit verbunden werden soll und was wir alles damit verbinden wollen. Aber mit dem Amendement, das hinzugefügt worden ist, mit einer Erklärung dieser Gesellschaft muss ich mich durchaus einverstanden erklären, aus dem Grunde, weil wir damit genau sagen wollen, was die Gesellschaft zu leisten beabsichtigt, was sie herbeiführen will, weil wir damit eine nationale Ehrung verbinden, uns unter den Namen Bunsen zu stellen. Ich erinnere an die Faraday Lectures in London u. s. w. Gerade das ist nicht nur berechtigt, das ist ein ausserordentlich schöner Gedanke, dem wir uns nur anschliessen können. (Beifall.)

Herr Heraeus-Hanau: Meine Herren! Ich wollte nicht das Wort ergreifen. Da aber Herr Professor Lepsius als Vertreter der Technik in ausserordentlich fürsprechender Weise auf die Namensveränderung hingewiesen hat, und da ich von einer grossen Anzahl von Teilnehmern der heutigen Versammlung gebeten worden bin, gegen die Namensänderung zu sprechen, möchte ich einige Punkte in der Rede des Herrn Professor Lepsius, soweit es mir möglich ist, widerlegen. Herr Professor Lepsius weist darauf hin, was ja auch Herr Geheimrat Ostwald wiederholt gethan hat, dass die Bezeichnung „Elektrochemische Gesellschaft" geeignet wäre, eine grosse Anzahl von Interessenten von unseren Bestrebungen fern zu halten, weil sie unter dem Titel „Elektrochemische Gesellschaft" nicht glauben das finden zu können, was ihnen effektiv ja jetzt schon geboten wird. Es ist, wie ich glaube, zu ausserordentlicher Befriedigung des Herrn Geheimrat Ostwald vorhin einstimmig konstatiert worden, dass an einer Erweiterung der Ziele wir alle ein Interesse haben, aber wir befürchteten, mit der Namensveränderung eine, ich möchte fast sagen, Tendenzänderung, die nicht in den Zielen besteht. Herr Professor Lepsius sagt eben, er glaube, wenn wir Physikalisch-chemische Gesellschaft genannt würden, so würden wir mehr aus der Technik noch Zuwachs finden. Ich glaube dem widersprechen zu können. Soweit ich Fühlung habe mit den Herren, ist da gegen die physikalische Chemie gerade bei den heutigen technischen Kräften, bei den Herren, die in meinem Studienalter sind, die also noch nicht diese eingehende Ausbildung auf diesem Gebiete gehabt haben, eine gewisse Befürchtung vorhanden, dass da mit zu viel Mathematik u. s. w. operiert wird. Ich glaube, dass diese Herren sich eher noch in der Elektrochemischen Gesellschaft, die sie kennen, die ihnen lieb und wert geworden ist, zu Hause fühlen. Ich wollte nur kurz darauf hinweisen.

Herr Prof. Dr. Le Blanc-Karlsruhe: Ich möchte kurz auf einen Punkt nachdrücklich aufmerksam machen. Nachdem wir beschlossen haben, die Ziele unserer Gesellschaft zu ändern, werden wir, wenn wir jetzt weder eine Aenderung des Namens der Gesellschaft, noch eine Aenderung des Namens der Zeitschrift beschliessen, meiner Meinung nach einen Schlag ins Wasser thun (Herr Prof. Dr. Ostwald: Ganz richtig!); denn solange wir Elektrochemische Gesellschaft heissen und unser Vereinsorgan die Zeitschrift für Elektrochemie ist, werden wir, von Ausnahmen abgesehen, keine Abhandlungen hineinbekommen, die wesentlich anderen Inhalt haben, als rein elektrochemischen; unsere Verhandlungen hier werden bald vergessen werden, und unser Beschluss, die Ziele der Gesellschaft zu erweitern, wird eben Beschluss bleiben und wird sich gar nicht in die Praxis umsetzen. (Sehr richtig.)

Herr Liebenow-Berlin: Ich möchte nur kurz erwähnen, nachdem Herr Professor Lepsius gesprochen hat, dass, wenn schon der Name geändert wird, ich dafür stimmen würde, nur rein den Namen „Bunsen Gesellschaft" anzunehmen, und nicht etwa noch einen speziellen Titel hinzuzunehmen. Wenn schon ein indifferenter Name, der alles deckt, genommen werden soll, dann sollten wir „Bunsen Gesellschaft" sagen, statt irgend einen speziellen Titel hier hereinzufügen.

Herr Prof. Dr. Lepsius-Griesheim: Ich möchte den verehrten Herrn Vorredner und auch Herrn Heraeus daran erinnern, dass der Titel von Herrn Geheimrat Ostwald in folgender Weise vorgeschlagen ist: „Deutsche Bunsen Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie". Ich glaube, damit sind die Herren widerlegt, denn unter diesem Titel wird niemand befürchten, dass man nur mathematische Formeln zu sehen bekommt.

Herr Dr. Jordis-Erlangen: Ich möchte mir erlauben, vielleicht einen Vermittlungsvorschlag zu machen. Herr Geheimrat Ostwald hat schon darauf hingewiesen, dass das Zukunftsgebiet für die Anwendung der physikalischen Chemie eigentlich die anorganische Chemie ist. Meine Herren, ich glaube nicht, dass die Elektrochemie heute schon ausgearbeitet hat. Ich glaube, sie hat noch eine recht schöne Zukunft. Ich habe aber in einer der letzten Nummern unserer Zeitschrift darauf hingewiesen, dass eins der Haupthindernisse, das uns heute in der Wissenschaft gegenüber steht, die Fülle der Litteratur ist, und ich glaube, dass alle die Vorwürfe. dass eine ganze Reihe von Herren nicht im stande sind, sich zu unterrichten über die Ziele, die wir verfolgen, gerade auch darauf beruhen, dass sie nicht Zeit haben, die ganze Litteratur, die ausserhalb ihres Spezialgebietes liegt, näher kennen zu lernen. Ich glaube daher, dass die Frage in speziellere Teile zerlegt werden könnte. Dass wir die Ziele erweitern wollen, ist klar, es fragt sich nur, wie weit wir sie erweitern wollen, und da, glaube ich, sollen wir die Zukunft nicht ausser acht lassen; denn ich bin ganz überzeugt, dass es gar keine lange Zeit dauern wird, dann haben wir die Deutsche Anorganische Gesellschaft, und dann haben wir die Gesellschaft für Kontakt-Chemie u. s. w. (Heiterkeit). Wenn wir also darauf schon jetzt Rücksicht

nehmen, dann, glaube ich, wird die Elektrochemie immer auch in Zukunft ein abgegrenztes Gebiet sein, neben dem so und so viele andere Gebiete auftreten werden. Daher hat ja meiner Ansicht nach Herr Geheimrat Ostwald sehr recht, wenn wir die Erweiterung der Ziele auch durch einen Namen ausdrücken, und dieser Name könnte ganz gut — ich sehe gar keinen Grund dagegen ein — „Bunsen Gesellschaft“ sein. Aber ich glaube, dass daneben der Name der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft ruhig bleiben könnte, dass neben demselben aber Raum bleiben sollte für alle möglichen anderen Sachen, für alle möglichen anderen Bestrebungen, die jetzt schon latent sind, die in unserem Verein bereits zu Tage treten, die aber sicherlich sich auswachsen werden und eines schönen Tages einmal einen solchen Umfang annehmen werden, dass sie ihre eigene Gesellschaft, ihr eigenes Organ brauchen. Ich habe darauf hingewiesen in meiner Veröffentlichung und habe gleichzeitig damit den Vorschlag verknüpft, auf eine Vereinfachung der Litteratur hinzuwirken. Ich habe heute wieder eine Verstärkung der Richtigkeit dieser Anschauung gewonnen, denn unsere Zeitschrift soll im Umfang erweitert werden, und die notwendige Konsequenz ist, dass auch der Preis sich erhöht, und wenn Sie heute das Zeitschriftenkonto eines Instituts oder eines Gelehrten prüfen, so werden Sie finden, dass da ganz bedeutende Summen für Zwecke hinausgehen, die man, wenn man sich spezialisiert, viel besser verwenden könnte. Ich glaube, dass man das erreicht, wenn man eine „Bunsen Gesellschaft“ gründet, in der vorläufig unsere Deutsche Elektrochemische Gesellschaft als erste vorhanden ist, neben der aber sonstige Bestrebungen, die jetzt schon auftauchen, ihre Pflege finden, und sich später, sobald sie einmal gross genug geworden sind, als eigene Gesellschaften angliedern können. Dann würde man den Namen „Deutsche Elektrochemische Gesellschaft“ ruhig beibehalten können als Untergruppe der grösseren „Bunsen Gesellschaft“, und würde die Erweiterung der Ziele ausdrücken können in der Zeitschrift, indem man sagt: „Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie“. Das scheint mir eigentlich praktischer zu sein und scheint mir die sonstigen vorgebrachten Meinungen zu vereinigen. Ich möchte auch darauf hinweisen, dass Herr Buchner in ganz ähnlicher Weise in der Zeitschrift sich bereits ausgesprochen hat.

Herr Dr. Buchner-Mannheim: Ich habe bereits in der Zeitschrift für Elektrochemie, Nr. 16, darauf hingewiesen, meine Herren, dass eine dringende Notwendigkeit für die Aenderung der Ziele unserer Gesellschaft besteht, was auch heute nahezu einstimmig anerkannt zu werden scheint. Was an der Aenderung schwierig ist, ist der Name. Es ist ja ganz klar, dass mit dem Namen einer Gesellschaft ein Programm ausgedrückt wird, und ich muss in dieser Beziehung Herrn Professor Lepsius beistimmen, dass es das beste und logisch ist, wenn man seine Ziele klar und deutlich in einem Namen zusammenfasst und damit sagt, was man will. Wir sind bis jetzt als Deutsche Elektrochemische Gesellschaft eine Spezialgesellschaft gewesen. Wir haben einen Spezialfall der Wissenschaft und der Technik herausgenommen und ihn auf Grund eines in unseren Statuten niedergelegten Programms gefördert. Wir haben nun eingesehen, dass in der Zwischenzeit die Chemie nicht nur durch die Elektrizität, sondern auch durch andere Zweige der Physik günstig beeinflusst wurde, und dass sich die physikalische Chemie nicht nur wissenschaftlich, sondern auch praktisch entwickelt hat. Ich will als Beispiel hierfür nur die Fabrikation von photographischen Trockenplatten und die Kältemaschinen-Industrie anführen; ferner auf den heute früh gehörten Vortrag der Trinkwasser-Reinigung durch Ozon hinweisen. Alles Dinge, die mit unserem jetzigen Programm nicht in direktem Zusammenhang stehen. Erweitern wir aber in Zukunft durch die Pflege der physikalischen Chemie unsere Ziele, so sollen wir das in einem entsprechenden Namen auch öffentlich bekunden.

Herrn Liebenow kann ich durchaus nicht beistimmen, dass wir etwa an Propaganda verlieren, wenn wir unseren guten alten Namen abändern; ich kann Herrn Liebenow trotz seines bezüglich der Badischen Anilin- und Sodafabrik im vorigen Jahre citierten Beispiels nicht beistimmen.

Nun endlich zum Namen „Bunsen Gesellschaft“! Die Wahl dieses Namens muss als eine Gefühlssache betrachtet werden! Nichtsdestoweniger kann man auch auf Grund vieler sachlicher Momente, wie sie in unseren Versammlungen und in unserer Zeitschrift reichlich diskutiert wurden, die Annahme des Namens „Bunsen Gesellschaft“ sympathisch begrüssen. Wenn gemäss des Amendements des Vorstandes unsere Gesellschaft künftig „Bunsen Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie“ heissen soll, so müsste man eigentlich meinen, nachdem sogar Herr Liebenow für den Namen „Bunsen Gesellschaft“ prinzipiell seine Neigung vorhin kundgegeben hat, dass wir den Vorschlag des Vorstandes ohne Bedenken willkommen heissen können. Ich möchte also in diesem Sinne die Versammlung auffordern, die Annahme des Antrages des Vorstandes sehr in Erwägung zu ziehen.

Herr Dr. Marquart-Bettenhausen b. Cassel: Meine Herren, ich kann nicht umhin, zu sagen, dass ich mir den Verlauf der heutigen Debatte ganz anders gedacht hatte, viel erregter, als es der Fall ist (Heiterkeit). Ich weiss nicht, ob es eine Wirkung des soeben genossenen Frühstücks ist, dass die Sache so ruhig hier verläuft (Heiterkeit), aber, meine Herren, ich möchte fast sagen, ich hätte die Debatte erregter gewünscht, ich hätte gewünscht, dass das, was mir gestern und heute unter vier Augen gesagt worden ist, auch hier zum Ausdruck gebracht worden wäre. Es ist eine Missstimmung in der Gesellschaft vorhanden, man ist der Ansicht, dass der Vorstand die Absicht hat, die Technik zu unterdrücken (Na, na!).

Nun, meine Herren, da glaube ich denn doch im Namen des Vorstandes Ihnen allen erklären zu können,

dass das nicht der Fall ist. Es ist mir gesagt worden, man ist bestrebt, die Technik fern zu halten, es werden keine technischen Vorträge herangezogen (Oho!) und dergl. Meine Herren, das ist nicht der Fall. Wenn der Vorstand in irgend einer Weise nicht den richtigen Weg eingeschlagen hat — nun, es wird das niemand mehr bedauern, wie der Vorstand selbst, meine Herren, davon können Sie fest überzeugt sein, aber irren ist menschlich, dann, meine Herren, würde ich es für richtiger halten, dass Sie das auch hier zum Ausdruck bringen. Es ist mir direkt gesagt worden, mit der Namensänderung wird nichts weiter bezweckt, als die Technik noch mehr in den Hintergrund zu drücken. Das ist doch ganz gewiss nicht der Fall. Also ich kann nur wiederholen, ich bedaure, dass alles das hier nicht zur Sprache gebracht worden ist, und deshalb halte ich es für meine Pflicht, es zu thun, um dem Vorstande Gelegenheit zu geben, sich zu rechtfertigen.

Was nun schliesslich die Aenderung des Namens anbelangt, so habe ich aus dem Verlauf der Debatte zu meiner Freude entnommen, dass denn doch vielfach die Ansicht vertreten ist, dass mit der Aenderung und Erweiterung der Ziele auch eine Aenderung des Namens nötig sei. Der Name „Bunsen Gesellschaft" scheint nicht gerade sehr sympathisch zu sein. Wenn ich mir einen Vorschlag erlauben darf, so würde es der sein, die Gesellschaft zu nennen „Deutsche Gesellschaft für Elektrochemie und verwandte Gebiete". Vielleicht fasst dieser Vorschlag das zusammen, was die Herren wollen.

Herr Dr. Askenasy-Wien: Ich bedaure, dass Herr Dr. Marquart nicht gleich, als er von demjenigen sprach, der mit ihm über die Angelegenheit unter vier Augen gesprochen hat, meinen Namen genannt hat. Ich muss aber dabei bemerken, Herr Dr. Marquart, das, was Sie gesagt haben, war doch wesentlich schärfer, als das, was ich Ihnen gesagt habe. Sie meinen doch wesentlich meine Person, dass ich mit Ihnen darüber gesprochen habe? Es ist mir nicht eingefallen, zu sagen, dass der Vorstand unserer Gesellschaft den Fehler begangen habe, die Techniker zurückzudrängen. Ich habe mir nur die Bemerkung erlaubt, dass wir Elektrochemiker sein wollen, wir wollen doch wesentlich elektrochemische Dinge hier verhandeln und auch in unserer Zeitschrift behandelt sehen, und dass die Elektrochemiker befürchten, wenn die Ziele der Gesellschaft in der Weise ausgedehnt werden, wie Herr Geheimrat Ostwald es gesagt hat, dass die elektrochemische Lehre namentlich in unserer Gesellschaft leiden würde. Gerade jetzt ist ein Augenblick gekommen, in dem die Zahl der elektrochemischen Verfahren sich mehrt, und in dem die Elektrochemiker hoffen dürfen, das auch in der Zeitschrift viel ausgedehnter behandelt zu sehen, als das bisher der Fall war und sein durfte. Wenn jetzt, bei dem beschränkten Umfange unserer Zeitschrift, nun die Zahl der rein physikalisch-chemischen, nicht elektrochemischen Methoden zu ausführlich behandelt wird, dann tritt bei uns reinen Elektrochemikern die Befürchtung auf, dass in der Zeitschrift für uns zu viel verloren gehen würde.

Das ist der wesentliche Inhalt dessen, was ich eigentlich habe sagen wollen.

Zweiter Vorsitzender: Ich möchte nur hier feststellen, dass mir persönlich derartige Aeusserungen nicht zugekommen sind, dass überhaupt die Technik aus der Gesellschaft irgendwie auf die Seite gedrückt werden soll. Ich möchte auch nur gleichzeitig feststellen, dass der Vorstand zur Zeit aus fünf Mitgliedern der Wissenschaft, und fünf Herren, die der Technik wesentlich nahe stehen, besteht. Dass selbstredend die Herren, die in der Technik sind, auch wissenschaftlich ausgebildet sind, ist ja klar bei der ganzen Konstitution einer Gesellschaft, wie der unsrigen. Das nur zur thatsächlichen Richtigstellung.

Herr Dr. Marquart-Bettenhausen b. Cassel: Ich bestätige, dass ich, allerdings durch die Unterhaltung, die ich heute Mittag mit Herrn Dr. Askenasy über diesen Gegenstand hatte, zu meinen Bemerkungen veranlasst worden bin. Mir ist aber ausserdem noch eine ganze Anzahl ähnlicher Aeusserungen zu Ohren gekommen.

Herr Dr. Goldschmidt-Essen: Ich will vor allem konstatieren, dass ich diese Bemerkungen auch nicht gehört habe, ich möchte doch das eine Erfreuliche dabei wenigstens hervorheben, dass, wenn sie laut geworden sind, sie wahrscheinlich nur nebenher und nur ganz vereinzelt hervorgetreten sind, möglicherweise sogar auf ein Missverständnis oder ein Verhören, wie ich es ausdrücken will, zurückzuführen sind.

Meine Herren, es ist wohl ganz ausgeschlossen, dass noch irgend ein neuer Gesichtspunkt in dieser Frage der Titeländerung vorgebracht werden kann! Die Sache ist schriftlich und mündlich hier in langen Verhandlungen und in den Vorstandsverhandlungen durchgesprochen, und wir drehen uns eigentlich in einem circulus vitiosus herum. Weswegen? Ich glaube, Herr Geheimrat Ostwald hat das eben in seiner Rede recht deutlich gesagt: die Namensänderung ist schliesslich eine Herzenssache, also eine Geschmackssache! Man kann wirklich da recht verschiedener Meinung sein.

Nun, meine Herren, ich glaube, wenn wir uns hier über eine Formel, über etwas Exaktes einigen sollen, wir würden recht schnell einig werden; ich bin fest überzeugt, die ozonisierten Bromkrystalle, die uns heute gezeigt worden sind, wir werden sie noch schneller geklärt haben, als den Streitpunkt, den wir hier zu behandeln haben, eben weil es eine Geschmackssache ist, und deswegen wird auch, und das ist zu bedauern, recht viel Zeit mit der Sache vergeudet (zweiter Vorsitzender: Zwei Stunden) — zwei Stunden jetzt schon (Heiterkeit). Nun, meine Herren, eben über Geschmackssachen lässt sich nicht streiten, und ich komme deswegen zu einer captatio benevolentiae.

Meine Herren, ich möchte in Ihr Gedächtnis einmal die Zeit vor etwa zehn Jahren zurückrufen. Da versammelten sich wenige Herren — es war in Cassel —, und zwar auf Anregung des Herrn Wilke, dessen Verdienste ich bei der Gelegenheit besonders wieder hervor-

heben möchte; Herr Wilke hatte so die gewisse Idee, als wenn die wissenschaftlichen und technischen Elektrochemiker eine gesättigte Lösung bildeten, die reif wäre zum Auskrystallisieren. Wir vereinigten uns in Cassel; und wie hiess der Krystall, um den wir uns so ganz von selbst ankrystallisierten? Ostwald! Um Ostwald, als den Begründer der modernen elektrochemischen Anschauungen; kein Zuruf fand statt, nein, es war ganz selbstverständlich; über den Namen „Deutsche Elektrochemische Gesellschaft" haben wir keine Diskussion gehabt. Wir wollten auch damals nur wissenschaftlich und technisch Elektrochemie treiben.

Meine Herren, unter der Aegide von Geheimrat Ostwald ist unser Verein gegründet, Ostwald war auch unser erster Vorsitzender. Ich erinnere daran, dass, als Geheimrat Ostwald vor einigen Jahren seinen Posten in die bewährten Hände des Herrn Professor van't Hoff legte, er konstatierte: bisher sind alle Vorschläge des Vorstandes diskussionslos von der Hauptversammlung angenommen worden! Es war das entschieden eine ausserordentlich freudige Bestätigung, die damals gemacht werden konnte.

Nun, meine Herren, jetzt tritt Herr Geheimrat Ostwald, nachdem der Verein zehn Jahre besteht, nachdem der Junge schon zehn Jahre alt geworden und konfirmiert oder gefirmt werden soll, hervor, lädt uns gewissermaassen als Taufpaten ein, weil das Kind einen neuen Namen bekommen soll!

Ja, meine Herren, der neue Name, von wem soll er denn gegeben werden, von wem wird er vorgeschlagen? Ich darf wohl sagen, vom Vater des Vereins. Ich meine, es ist eben ein Name, über den man ja wohl verschiedener Meinung sein kann, aber wobei mit wirklichen Gründen kaum zu fechten ist: Sie sehen, wie sich die Ansichten widersprechen. Während der eine sagt: der neue Name führt uns Interessen weg, sagt der andere unter einer Begründung, der ich allerdings sympathischer gegenüberstehe: nein, der neue Name wird uns neue Kräfte, erwünschte Kräfte, zuführen. Es ist ein Name, es ist keine Formel, meine Herren, aber dieser Name, der auch sonst, wie ich vorhin gehört habe, schon viele Sympathieen gefunden hat, und der uns ehrt, indem wir einen grossen Mann ehren, dieser Name wird vorgeschlagen vom Gründer des Vereins. Ich glaube, dass wir den Vorschlag Ostwalds mit warmem Herzen annehmen und nicht noch zwei weitere Stunden darüber diskutieren sollen. (Bravo!)

Zweiter Vorsitzender: Meine Herren, im Interesse der Vereinfachung der Debatte — ich glaube, sie ist ziemlich erschöpft — möchte ich doch die Herren Redner, die sich noch zum Wort gemeldet haben, bitten, sich möglichst auf zwei Minuten zu beschränken.

Herr Dr. Knietsch-Ludwigshafen: Meine Herren, ich werde mich sehr kurz fassen. Ich wollte nur als Vertreter der Technik Verwahrung einlegen gegen die Auffassung, die hier von Herrn Dr. Marquart ausgesprochen worden ist, als ob wir Techniker in der Namensänderung eine Verdrängung der Technik sähen. Das ist nicht der Fall. Ich habe die Ehre, eine Fabrik zu vertreten, in der Elektrochemie, katalytische Chemie, anorganische Chemie und organische Chemie getrieben wird, und in allen diesen, ich möchte fast sagen, vier Fakultäten spielen die Wahrheiten und die Lehren der physikalischen Chemie eine ausserordentliche Rolle (Bravo!), und ich bin deswegen so durchdrungen davon, dass die Ziele der Gesellschaft geändert werden müssen, und damit unser Name, dass ich diesem Wunsche auch hier Ausdruck geben möchte. Wir sind ja überhaupt, wie man hier allgemein gehört hat, der Meinung, dass die Ziele geändert werden müssen, es handelt sich nur um ein nebensächliches Ding, um den Namen. Nun gut, dann soll doch der Vorstand einen Vorschlag machen über einige gute, kurze Namen, und morgen soll darüber abgestimmt werden. Deswegen meine ich, wir können die Diskussion schliessen (Bravo!) und morgen einfach über den Namen abstimmen. Ueber die Ziele sind wir einig.

Zweiter Vorsitzender: Meine Herren, es ist Schluss der Diskussion beantragt. Zum Worte gemeldet ist nur noch Herr Liebenow (Herr Dr. Liebenow verzichtet). Also die Diskussion ist geschlossen.

Meine Herren, wir können dann heute nur dazu festzustellen, ob eine Namensänderung erwünscht ist. Der Vorstand hat dann beschlossen, für den Fall, dass die Majorität sich dafür ausspricht, in einer Sitzung heute Abend noch in Erwägung zu ziehen, welchen Namen er Ihnen morgen früh vorschlagen will. Ich darf also die Herren bitten, die Mitglieder der Gesellschaft sind, die Hand zu erheben, die für den Antrag des Herrn Professor Ostwald sind; der ist der weitgehendste (Zuruf). Es handelt sich nur darum, ob überhaupt grundsätzlich der Name abgeändert werden soll. (Die Abstimmung erfolgt.) — Darf ich um die Gegenprobe bitten; weil auch andere Herren hier sind, ist es notwendig, die Gegenprobe zu machen. (Die Gegenprobe findet statt.) — Es genügt schon, um zu sehen, dass die Majorität für eine Aenderung des Namens ist. Es werden also morgen als erster Punkt der Tagesordnung Ihnen die Vorschläge unterbreitet werden.

Zweite Sitzung, Sonnabend, den 10. Mai, vormittags 9 Uhr.

Beschlussfassung zur geschäftlichen Tagesordnung. Vorsitzender: Ich eröffne die heutige Sitzung, und entsprechend der Tagesordnung liegt jetzt als erster Punkt die Beschlussfassung über die geschäftliche Tagesordnung, worüber gestern Nachmittag beraten worden ist, vor. Ich möchte den zweiten Herrn Vorsitzenden bitten, dass er auch hier wieder die Führung übernehme.

Zweiter Vorsitzender Herr Dr. Böttinger-Elberfeld: Meine Herren, wir haben heute gar keine Debatten zu führen, sondern ausschliesslich und allein abzustimmen über die gestern besprochenen Vorschläge. Ich bemerke also, wie gesagt, ausdrücklich, dass eine Debatte, da dieselbe gestern geschlossen worden ist, nicht mehr zulässig ist.

Wir kommen nunmehr zur Aenderung der Satzungen, und da habe ich nur den Antrag noch dazuzusetzen, dass Sie Ihrem Vorstande die Ermächtigung erteilen, eventuelle kleine redaktionelle Veränderungen, die bei definitiver Festsetzung des Textes vielleicht noch wünschenswert werden können, vorzunehmen. Sind die Herren damit einverstanden? Dann stelle ich also die Frage: Sind die Herren mit den Statuten, die Ihnen vorgelegt sind, mit den Abänderungsanträgen, die gestern gestellt worden sind, einverstanden? Ich bitte, wenn Widerspruch sich erheben sollte, das kund zu thun. — Es ist dies nicht der Fall. Ich stelle fest, dass die Statuten mit dem Vorbehalte eventueller redaktioneller Aenderungen einstimmig angenommen worden sind.

2. Aenderung der Ziele und des Namens der Gesellschaft. Hier möchte ich vorschlagen, dass eine getrennte Abstimmung stattfindet, einmal bezüglich der Aenderung der Ziele, und dann bezüglich Feststellung des neuen Namens. Ich glaube, gegen die Abänderung der Ziele wird ein Widerspruch nicht erhoben, da das speziell von allen Seiten mit Freuden begrüsst worden ist. Ich stelle daher fest, da sich Widerspruch nicht erhebt, dass auch dem gestrigen Antrage entsprechend beschlossen worden ist.

Bezüglich des Namens der Gesellschaft hat — und das ist auch der Grund, weshalb der Vorstand etwas verspätet kommt und Ihre Entschuldigung nachträglich erbittet — soeben eine Vorstandssitzung stattgefunden, um womöglich Ihnen einen Namen vorzuschlagen, über den sich der Vorstand geeinigt hätte. Da das aber nicht der Fall war, sondern auch Meinungsverschiedenheiten vorhanden waren, ob es richtiger wäre, die Gesellschaft als „Deutsche Bunsen Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie", entsprechend dem Antrage des Herrn Geheimrat Ostwald, oder bloss „Deutsche Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie" zu nennen — also der einzige Unterschied ist die Beifügung, resp. Auslassung des Wortes „Bunsen" — hat der Vorstand beschlossen, Ihnen, meine Herren, die Entscheidung darüber zu überlassen. Um auch die Abstimmung vollständig objektiv zu gestalten, um dann auch die Schwierigkeiten zu vermeiden, in die man kommen würde bei der Entscheidung darüber, welcher Antrag zuerst zur Abstimmung kommen soll, hat der Vorstand beschlossen, eine schriftliche Abstimmung vornehmen zu lassen. Es werden jetzt gleich nach Schluss dieser geschäftlichen Tagesordnung Zettel verteilt, und Sie werden gebeten, dann während des ersten Vortrages Ihr Votum auf den Zettel zu schreiben. Die Zettel werden dann eingesammelt werden, und es wird Ihnen nach dem zweiten Vortrage das Ergebnis des Scrutiniums mitgeteilt werden. Dabei ist noch zu bemerken, da es doch wünschenswert wäre, die Kontinuität oder den Uebergang von der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft her zu betonen, soll, je nachdem der eine oder der andere Name gewählt wird, darunter in Klammern beigefügt werden „früher Deutsche Elektrochemische Gesellschaft". Es wird also, wie gesagt, über diesen Punkt eine schriftliche Abstimmung stattfinden.

Wir gehen dann über zu dem Bericht des Schatzmeisters, und ich darf Herrn Dr. Marquart bitten, oder einen der Herren Revisoren.

Herr Prof. Dr. Lepsius-Griesheim: Meine Herren, Sie haben Herrn Dr. Knietsch und mir aufgetragen, die Bücher zu revidieren. Das ist gestern gemacht worden und wir haben, mit zwei Worten, alles in Ordnung gefunden. Ich bitte daher, dem Herrn Kassenführer die Decharge zu erteilen. (Zustimmung.)

Zweiter Vorsitzender: Meine Herren, es ist von den Herren Revisoren Decharge für den Herrn Schatzmeister beantragt. Durch Ihre Beifallskundgebung haben Sie dieselbe schon erteilt, und ich glaube in Ihrer aller Namen dem Herrn Schatzmeister für diese, wie gesagt, ausserordentlich schwierige, zeitraubende und oft recht wenig erfreuliche Arbeit ganz besonders den Dank der Gesellschaft hier zum Ausdruck bringen zu sollen. (Beifall.)

Herr Dr. Marquart-Bettenhausen b. Cassel: Meine Herren! Ich habe Ihnen dann nur noch den Voranschlag für das nächste Jahr zu unterbreiten, bezw. für anderthalb Jahre; da Sie beschlossen haben, das Vereinsjahr mit dem Kalenderjahre demnächst zusammenfallen zu lassen, so haben wir nötig, einen Etat aufzustellen für die Zeit vom 1. Juli 1902 bis 31. Dezember 1902, und dann für das Jahr 1903. Der Voranschlag würde sich in folgender Weise gestalten:

Voranschlag.
1. Juli 1902 bis 31. Dezember 1902.

Einnahmen.	
Beiträge, 650 à 10 Mk.	6500 Mk.
Eintrittsgelder, 25 à 5 Mk.	125 „
Zinsen	225 „
	6850 Mk.

Ausgaben.	
Bureaukosten	1000 Mk.
Drucksachen	200 „
Reisekosten	400 „
Bunsen-Werke	1000 „
Ueberschuss	4250 „
	6850 Mk.

Der Ueberschuss wird aber teilweise absorbiert durch Mehrausgaben, die wir in diesem Jahre haben. Es ist hier kein Posten vorgesehen für das Abonnement der Zeitschrift. Dagegen haben wir in dem jetzt laufenden Jahre für anderthalb Jahre das Abonnement bezahlen müssen. Also der Ueberschuss wird sich dadurch bedeutend geringer gestalten.

Für 1903 ist der Voranschlag folgender:

1903.

Einnahmen.	
Beiträge, 650 à 20 Mk.	13000 Mk.
Eintrittsgelder, 50 à 5 Mk.	250 „
Zinsen	450 „
Freiwillige Beiträge zur Erwerbung der Zeitschrift	1285 „
	14985 Mk.

Ausgaben.

Bureaukosten	2000 Mk.
Drucksachen	400 „
Reisekosten	800 „
Zeitschriften-Abonnement, 660 à 12 Mk.	7920 „
Beitrag zum Internationalen Kongress, II. Rate	500 „
Erwerbung der Zeitschrift III. Rate	2500 „
Ueberschuss, welcher, wenn erforderlich, als Organisationskosten für den Internationalen Kongress verwendet werden soll	865 „
	14985 Mk.

Wir erbitten uns die Genehmigung, die 865 Mk. zu verwenden für Mehrkosten, die eventuell entstehen könnten durch Verbindung unserer Tagung mit dem Internationalen Kongress, für Drucksachen u. s. w. Es wird ja, wie der Herr Schatzmeister des Internationalen Kongresses mir persönlich gesagt hat, wahrscheinlich nicht in Anspruch genommen werden, da die Kosten in der Hauptsache vom Internationalen Kongress getragen werden; aber eventuell möchten wir doch die Genehmigung erbitten, den Ueberschuss hier verwenden zu dürfen.

Zweiter Vorsitzender: Meine Herren, haben Sie Bedenken oder Einwendungen gegen den Etat, wie er festgesetzt ist? Wir haben ja eigentlich einen definitiven Beschluss noch nicht gefasst, und da es im Statut nicht steht, wie ich soeben sehe, müssen wir noch nachträglich Ihre Genehmigung dazu offiziell einholen, Ihr Einverständnis zur Bewilligung von Reisevergütungen und Tagegeldern an Vorstandsmitglieder und diejenigen, die im Auftrage der Gesellschaft besondere Reisen unternehmen. Es hat sich ja gestern kein Widerspruch dagegen erhoben. Ich stelle also fest, dass das auch genehmigt worden ist, und da hier auch kein Widerspruch gegen den Voranschlag oder die Aufstellung des Herrn Schatzmeisters eingetreten ist, ist auch der Etat für das zweite Halbjahr 1902 und für das Jahr 1903 bewilligt. (Zum Herrn Schatzmeister:) Nochmals verbindlichen Dank!

Entsendung eines Sachverständigen nach Nordamerika. — Das war bloss zur Kenntnisnahme, das hat bereits durch die gestrige Besprechung, und vor allem durch den gestrigen Dank, den ich hier nochmals an den Herrn Präsidenten wiederhole, seine Erledigung gefunden.

Ebenso Bericht der Ortsgruppen.

Zu Nr. 6, Herausgabe der Werke Bunsens, erbitten wir Ihr Einverständnis für die Bewilligung von 1000 Mk., die bereits in den Etat eingesetzt sind. — Das hat damit auch seine Erledigung gefunden.

Herausgabe eines Generalregisters. — Die Frage war nur zur Berichterstattung auf die Tagesordnung gesetzt. Ein Beschluss hierüber ist nicht notwendig.

Hauptversammlung 1903 ist bereits gestern besprochen. Ich nehme an, dass die Herren damit einverstanden sind, dass die nächste Jahresversammlung im Anschluss an den Internationalen Kongress für angewandte Chemie in Berlin stattfindet, mit dem Vorbehalt, dass die Verhandlungen der Elektrochemischen Sektion von der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, resp. unter dem neuen Namen, den sie erhalten wird, geleitet und geführt werden.

Bericht der Zeitschrift-Kommission. — Hier handelte es sich nur um eine Berichterstattung.

Es kommen nun noch zum Schluss Wahlen zum Vorstande, und ich darf nochmals wiederholen: Es scheiden aus der Herr Schatzmeister Dr. Marquart, der erste und zweite Schriftführer, Herr Dr. Wilke und Herr Dr. Goldschmidt, und Herr Professor Elbs. Für Herrn Dr. Wilke ist eine Neuwahl notwendig, da er nicht mehr in der Lage ist, weiter im Vorstande der Gesellschaft zu verbleiben. Ich darf vielleicht um Vorschläge bitten.

Herr Prof. Dr. Hantzsch-Würzburg: Meine Herren, ich würde mir vielleicht nicht erlauben, direkt mit meinen Vorschlägen aufzutreten, wenn ich nicht Fühlung genommen hätte und nicht wüsste, dass diese meine Vorschläge dem Sinne zahlreicher Mitglieder entsprechen. Mein erster Vorschlag geht dahin, die bisherigen Ausscheidenden in der Gesamtheit wiederzuwählen — mit Ausnahme von Herrn Wilke.

Zweiter Vorsitzender: Wiederwahl ist zulässig. — Es erhebt sich kein Widerspruch. Ich nehme also an, die Versammlung ist damit einverstanden.

Ich darf vielleicht die anwesenden Herren fragen, ob sie bereit sind die Wahl anzunehmen? (Die Herren Dr. Marquart, Dr. Goldschmidt und Professor Elbs erklären sich zur Annahme bereit.) — Jetzt hat noch eine Neuwahl an Stelle des Herrn Wilke stattzufinden.

Herr Prof. Dr. Hantzsch-Würzburg: In diese Stelle möchte ich vorschlagen, Herrn Dr. Lepsius zu wählen. (Beifall.) Ich brauche das wohl nicht zu begründen. Ich glaube, die Gesellschaft würde sich sicher glücklich schätzen. (Erneuter Beifall.)

Zweiter Vorsitzender: Ich stelle fest, dass die vier Herren gewählt sind und dass die Wahl von den Herren angenommen ist.

Herr Prof. Dr. Lepsius-Griesheim: Ich spreche der Versammlung meinen verbindlichsten Dank für die Wahl aus und nehme die Wahl gern an. (Beifall.)

Zweiter Vorsitzender: Als letzter Gegenstand ist dann die Wahl des ersten und zweiten Vorsitzenden und des Schatzmeisters vorzunehmen. Diese Wahlen unterliegen der Jurisdiktion der Generalversammlung, während die anderen Aemter vom Vorstande selbst verteilt werden. Wir dürfen auch darüber um Ihre Vorschläge bitten.

Herr Prof. Dr. Hantzsch-Würzburg: Meine Herren, ich möchte an das anknüpfen, was wir gestern in der Diskussion schon gehört haben. Es wurde der Gegensatz zwischen Wissenschaft und Technik erörtert und es wurde davon gesprochen — ich brauche Ihnen das ja nicht alles in die Erinnerung zurückzurufen —, dass wir jetzt eine Reihe von Jahren hindurch Männer reiner Wissenschaft im Vorstande gehabt haben; das sollte aber kein maassgebender Gesichtspunkt sein, wir sollten den Besten nehmen, den wir bekommen. Wenn wir aber auch einen Vertreter der Technik bekommen können, um so besser. Ein solcher ist Herr Böttinger, und ich darf die Verdienste des Herrn Böttinger um die Gesellschaft doch noch einmal, obgleich sie allbekannt sind, kurz erwähnen. Die Herren wissen alle, dass Herr Böttinger seit Bestehen der Gesellschaft das intensivste Interesse an ihr genommen hat. Er ist an der Gründung beteiligt gewesen, er hat der Gesellschaft so viele Beweise seines aktuellen Interesses gegeben, er ist ausserdem, wie wir alle wissen, in so ausgezeichneten vielseitigen Beziehungen, dass wir gerade darauf hoffen können, er werde in Berlin unsere Gesellschaft vorzüglich repräsentieren. Ich erlaube mir also den Vorschlag zu machen, dass Herr Böttinger als erster Vorsitzender und Herr van't Hoff als zweiter Vorsitzender der Gesellschaft gewählt werden mögen. (Lebhafter Beifall.)

Zweiter Vorsitzender: Meine Herren, ich muss zunächst ordnungsmässig den Antrag zur Abstimmung stellen.

Herr Dr. Kuietsch-Ludwigshafen: Meine Herren, wenn es gestern geschienen hat, als ob durch die Namensänderung und Erweiterung der Ziele die Gefahr vorhanden sein könnte, dass die Technik von der Wissenschaft in den Hintergrund gedrängt werden könnte, so ist das heute, wie ich zu meiner grossen Freude sehe, nicht mehr der Fall. Ich begrüsse deshalb den Vorschlag des Herrn Professor Hantzsch von ganzem Herzen, und ich glaube im Namen der ganzen Technik und auch der Vertreter der Wissenschaft zu sprechen, wenn ich dem Wunsche Ausdruck gebe, dass die Wahl unseres verehrten zweiten Vorsitzenden, des Herrn Direktor Böttinger, der nicht nur in technischer Hinsicht, sondern auch sonst durch seine Eigenschaft als Parlamentarier der Gesellschaft von allergrösstem Werte sein kann, und der die Gesellschaft unter neuer Flagge gewiss zu neuen Siegen führen wird, möglichst einstimmig erfolge.' (Beifall.)

Zweiter Vorsitzender: Ein Widerspruch erhebt sich nicht. Ich stelle also fest, dass unser erster Vorsitzender als zweiter Vorsitzender uns und unserer Gesellschaft seine wertvollen Dienste zur Verfügung halten wird, und, meine Herren, ich danke Ihnen von ganzem Herzen für die ausserordentliche Ehrung, die in so liebenswürdiger Weise, die beiden Vorredner und Sie durch Ihre Beifallskundgebung, mir haben zu teil werden lassen.

Meine Herren, ich bin von Anfang an mit lebhaftestem Interesse den Aufgaben unserer Gesellschaft gefolgt. Ich werde auch weiter nach Kräften bemüht sein, Ihre Interessen zu fördern, muss aber offen gestehen, dass ich noch gestern Abend sehr zweifelhaft war, ob es richtig ist, dass ich die Wahl annehme. Ich habe von Anfang an mich auf den Standpunkt gestellt, es dürfte der erste Vorsitzende nur ein Herr der Wissenschaft sein. Aber nach dem dringenden Zureden sämtlicher Mitglieder des Vorstandes und jetzt nach Ihrem so ausserordentlich warmen und herzlichen Entgegenkommen, danke ich Ihnen, wie gesagt, aufs wärmste, und bin bereit, mich noch weiter voll und ganz in den Dienst unserer verehrlichen Gesellschaft zu stellen. Nochmals herzlichen Dank! (Lebhafter Beifall.)

Damit erledigt sich für jetzt mein Mandat als geschäftsführender Vorsitzender, und ich darf Herrn Professor van't Hoff bitten, die Verhandlungen auch heute bis zum Schlusse weiter zu führen. (Zuruf: Nach den neuen Satzungen, die wir heute beschlossen haben, scheint es vielleicht notwendig, dass die Jahresversammlung auch den Herrn Schatzmeister ausdrücklich als solchen wiederwählt; nicht bloss als Vorstandsmitglied, sondern als Schatzmeister. Ich möchte deshalb beantragen, das noch nachzuholen.) — Ich muss um Entschuldigung bitten wegen dieses Lapsus meinerseits. Es war gekommen durch die persönliche Erregung, in der ich mich momentan befand.

Ich darf also annehmen, meine Herren, dass Sie damit einverstanden sind, dass Herr Dr. Marquart ersucht wird, das Amt wieder weiter zu führen, und Herrn Dr. Marquart darf ich um seine Zustimmung bitten? (Herr Dr. Marquart erklärt sich bereit.) (Beifall.)

Vorsitzender (zu Herrn Dr. Böttinger): Ich habe dann in erster Linie noch den warmen Dank der Gesellschaft zu überbringen für Ihren gewissenhaften und ausführlichen Bericht und für die vorzügliche Leitung der geschäftlichen Debatten.

Herr Professor Haber-Karlsruhe: Meine Herren, ich habe ums Wort gebeten, um Ihnen, Herr Präsident, und dem Vorstande der Gesellschaft meinen aufrichtigsten Dank für das Vertrauen auszusprechen, das Sie mir erweisen, indem Sie mich mit dem Ehrenmandat, nach Amerika zu gehen und über die dortigen Verhältnisse zu berichten, betrauen. Ich bin sehr stolz auf diesen Auftrag und werde mir alle Mühe geben, drüben etwas zu sehen, worüber ich Ihnen berichten kann und was Ihr Interesse findet. Wenn ich freilich mit der Grösse der Aufgabe meine Kräfte in Vergleich stelle, so giebt mir nur die Hoffnung, dass Sie mich mit Ihrem Rat unterstützen werden, die Erwartung an die Hand, dass meine Reise keine vergebliche sein wird, und ich bitte Sie herzlich, das, was jeder einzelne von Ihnen von drüben weiss und an Rat und an Anregung mir zu teil werden lassen kann, mir nicht vorzuenthalten. Ich werde aufrichtigst dafür dankbar sein. (Beifall.)

Herr Heraeus-Hanau: Es ist gestern verschiedentlich die Frage angeregt worden, ob die Herren, die Vertreter einer Firma sind und die selbst Mitglieder

der Gesellschaft sind, die Stimme der Firma abgeben dürfen. Ich glaube wohl, dass das zulässig ist.

Vorsitzender: Meine Meinung ist ganz bestimmt, dass die Herren stimmberechtigt sind.

Herr Heraeus-Hanau: Ich habe das nur erwähnt, damit sich die Herren nicht der Stimme enthalten. Das ist gestern vorgekommen.

Herr Dr. Goldschmidt-Essen: Kann derjenige zwei Stimmen abgeben, der als Firma Mitglied ist, und zugleich persönlich Mitglied? (Zuruf: Nein, das ist nicht zulässig!)

Die Stimmzettel werden in der jetzt eintretenden Pause gesammelt, nach Wiedereröffnung der Sitzung folgen Vorträge, wozu Herr Professor van't Hoff den Vorsitz wieder übernimmt.

Vorsitzender: Dann unterbreche ich die Sitzung. Herr Böttinger hat das Wort zum geschäftlichen Teil.

Zweiter Vorsitzender Herr Dr. Böttinger-Elberfeld: Meine Herren, wir würden eigentlich jetzt zur Mitteilung der Ergebnisse der letzten Abstimmung kommen. Wie mir aber von verschiedenen Seiten mitgeteilt worden ist, liegen Bedenken vor über den modus procedendi, den wir durchgeführt haben, und insbesondere liegen Bedenken vor, dass heute über die prinzipielle Frage, ob eine Namensänderung stattfinden soll oder nicht, eine Abstimmung nicht stattgefunden hat. Wir waren freilich von der Anschauung ausgegangen, dass die gestrige Abstimmung maassgebend sei, und dass auf Grund der gestrigen Abstimmung eine weitere Abstimmung nicht notwendig sein würde. Nun steht das freilich im Widerspruch mit der Tagesordnung. Die Tagesordnung heisst für gestern: Beratung u. s. w., heute Beschlussfassung u. s. w. Um also in keine Schwierigkeiten zu kommen, und vor allem, um die Harmonie nach allen Seiten aufrecht zu erhalten und zu vermeiden, dass vielleicht von heute und überhaupt bei der jetzigen Tagung nicht anwesenden Herren weitere Bedenken erhoben werden, sind wir der Anschauung, dass es richtig sein wird, die Abstimmung nochmals vorzunehmen.

Nun tritt aber auch eine weitere Frage ein: ob die Abstimmung zu erfolgen hat nach dem alten Statut oder nach dem neuen Statut. Nach dem alten Statut ist eine Majorität von zwei Drittel durch den betreffenden § 7 vorgesehen; das neue Statut erfordert eine Majorität von drei Viertel. Es wird sich also fragen, ob die Abstimmung über den Namen der Gesellschaft nach dem alten oder nach dem neuen Statut stattzufinden hat. (Zurufe: Nach dem alten Statut!) — Nach der Nr. 1 unserer heutigen geschäftlichen Tagesordnung war zuerst über die Abänderung des Statuts Beschluss zu fassen. Der Beschluss ist gefasst und das neue Statut ist zweifellos in Kraft getreten, und alle Beschlüsse, die nachher zu erfolgen haben, müssen also nach den neuen Statuten erfolgen. Es ist eine Frage, über die man zweifelhaft sein kann. Man kann sagen: ist das neue Statut schon in Kraft getreten, oder tritt es erst in Kraft in dem Moment der Anmeldung und der Eintragung? Aber um auch hierüber keine Zweifel obwalten zu lassen, sind wir damit einverstanden, wenn nach den Bestimmungen des neuen Statuts verfahren wird.

Ich darf bemerken, dass wir in der Lage sind, diese Abstimmung noch vorzunehmen, da die Abstimmungsverhandlungen von heute früh noch nicht endgültig geschlossen waren. Aber um auch weiter korrekt zu verfahren, müssen wir zuerst feststellen, wie viel Mitglieder hier im Saale anwesend sind. Ich darf deshalb bitten, aufzustehen, und der Reihe nach die Zahl zu nennen.

Herr Prof. Dr. Lepsius-Griesheim: Ich möchte nochmals feststellen, ob diejenigen, welche selbst Mitglieder sind und ausserdem ihre Gesellschaft vertreten, zwei Stimmen haben? Ich bin der Ansicht, dass sie zwei Stimmen haben, denn es werden zwei Beiträge gezahlt.

Herr Geheimrat Prof. Dr. Ostwald-Leipzig: Ich bin der Ansicht, dass sie eine Stimme haben in unseren Verhandlungen und Abstimmungen, denn unsere Versammlungen sind rein persönlich. Wer nicht da ist, stimmt nicht mit.

Herr Dr. Goldschmidt-Essen: Ich glaube nicht, dass das ganz korrekt ist. Derjenige, der thatsächlich seine Firma vertritt, für die Firma seinen vollen Beitrag zahlt, und der ausserdem persönliches Mitglied ist, kann meiner Meinung nach ganz selbstverständlich auch zwei Stimmen abgeben, denn wie soll die Firma anders vertreten sein, wie durch den Inhaber?

Zweiter Vorsitzender: Darf ich Sie darauf aufmerksam machen, dass zu einer Vertretung in einer Versammlung eine Vollmacht notwendig ist, die mit anderthalb Mark gestempelt sein muss. (Grosse Heiterkeit.) Damit dürfte die Frage erledigt sein.

Herr Dr. Goldschmidt-Essen: Der Inhaber selbst braucht aber keine Vollmacht.

Zweiter Vorsitzender: Das würde aber bei Ihnen höchstens der Fall sein.

Herr Dr. Goldschmidt-Essen: Es ist gar keine Bestimmung notwendig. Es ist vorhin gesagt worden, dass derjenige, der die Firma repräsentiert, eine Stimme hat, also hat doch der Repräsentant die Stimme. So war es, glaube ich, auch bei Herrn Heraeus der Fall. (Herr Heraeus: Ich habe die Anfrage gestellt, und die wurde bejaht.)

Herr Prof. Dr. Lepsius-Griesheim: Meine Herren! Ich glaube, dass das lediglich Ausschlaggebende die Zahlung der Beiträge ist. Es sind doch thatsächlich zwei juristische Personen hier vorhanden, die sich nur zufällig in einer Person decken, und diese beiden juristischen Personen müssen zur Geltung kommen können. Ich bin mir gar nicht darüber zweifelhaft, dass es juristisch richtig ist, dass hier zwei Stimmen abgegeben werden.

Herr Professor Dr. Le Blanc-Karlsruhe: Ich möchte beantragen, dass ein Beschluss durch Abstimmung herbeigeführt wird.

Herr Liebenow-Berlin: Ich möchte nur sagen, es ist noch nie hier Usus gewesen bei uns, dass irgend ein Abwesender sich hat vertreten lassen. Diejenigen, die gerade in der Versammlung nicht anwesend sind, könnten also einem ihre Stimmen übertragen, und der hat dann vielleicht 20 Stimmen! (Zuruf: Es handelt sich doch um keine Abwesenden!) Er ist doch nicht doppelt anwesend? (Zuruf: Jawohl, er vertritt auch zwei Mitgliederbeiträge.)

Zweiter Vorsitzender: Ich bitte um Ruhe, meine Herren! Bei wieviel Herren wird das überhaupt in Frage kommen! Ich glaube bei Herrn Professor Lepsius, bei Herrn Dr. Goldschmidt und Herrn Dr. Knietsch. Sie sind nicht persönlich Mitglied?

Herr Dr. Knietsch-Ludwigshafen: Ich bin Vertreter der Badischen Anilinfabrik, habe auch noch einen Herrn Kollegen mit, der auch Vertreter der Fabrik, aber ausserdem Mitglied ist.

Zweiter Vorsitzender: Also es handelt sich um drei Stimmen, meine Herren. (Zuruf: Es sind mehrere Herren von den Höchster Farbwerken hier. Die Höchster Farbwerke sind Mitglieder, aber die repräsentieren wir alle. Wir würden also auftreten mit der Stimme für die Höchster Farbwerke. — Zuruf von anderer Seite: Ich möchte darauf aufmerksam machen, dass Institute, die die Zeitschrift halten, auch mitstimmen könnten! Grosse Heiterkeit.) Dann muss ich doch feststellen: Eine Firma oder ein Institut kann nur durch einen wirklich hierzu Bevollmächtigten vertreten werden. Wenn ein Mitglied eines Institutes da ist, ist er noch kein gesetzlicher Vertreter. (Zuruf: Aber der Direktor des Institutes?)

Herr Prof. Dr. Freund-Frankfurt a. M.: Ich mache darauf aufmerksam, dass andere Vereine, z. B. der Verein Deutscher Chemiker, darüber extra statutarische Bestimmungen haben über die Vertretung abwesender Mitglieder durch andere (Zuruf! Es sind keine anderen!) überhaupt über die Vertretung. Da müssen Vollmachten vorliegen, und wenn das nicht durch die Statuten geregelt ist, bin ich der Meinung, dass die Herren kein Stimmrecht haben.

Zweiter Vorsitzender: Ich möchte feststellen, dass es sich nicht um abwesende Mitglieder handelt, da ist zweifellos, da muss eine Vollmacht vorliegen mit $1^1/_2$ Mk.-Stempel. Es handelt sich hier um Fabriken, deren Teilhaber oder handelsgerichtlich eingetragene Direktoren in der Lage sind, die Firma zu vertreten, die anwesend sind, und die dann noch einmal in ihrer eigenen Person Mitglieder sind.

Herr Dr. Buchner-Mannheim: Ich möchte erwähnen, dass eine Firma nicht immer durch ihren Besitzer oder einen ihrer Direktoren vertreten sein kann. Sie kann eines ihrer Mitglieder delegieren. Ich bin im Auftrage der Firma C. F. Boehringer & Söhne-Waldhof hier. Ausserdem bin ich persönlich Mitglied, also müsste ich nach Ansicht des Herrn Professor Lepsius zwei Stimmen haben.

Zweiter Vorsitzender: Da liegt doch ein Unterschied darin. Sie müssten für Ihre Firma zweifellos eine Vollmacht haben.

Herr Dr. Jordis-Erlangen: Ich glaube, dass die Sache sich so stellt: Der Fall ist bisher noch nicht vorgekommen; es muss also unzweifelhaft eine statutarische Feststellung stattfinden. Für jetzt kommt man am schnellsten zum Ziel, wenn man die praktische Seite der Angelegenheit ins Auge fasst. Wenn eine Firma Mitglied ist, so kann sie immer mindestens zwei Stimmen — eventuell noch viel mehr — hier zur Geltung bringen, indem sie für ihre Stimme einen beliebigen Vertreter beglaubigt und noch dazu den Direktor — eventuell alle ihre Herren, die persönlich Mitglieder sind — hierher schickt. Da die Sache nicht vorgesehen ist, in der That aber so werden würde, kann man den Rückschluss machen, dass auch jetzt zwei Stimmen gewährt werden sollten. Jedenfalls beantrage ich, dass die Sache statutarisch geregelt wird.

Herr Prof. Dr. van 't Hoff-Charlottenburg: Meine Herren! Wir müssen uns doch schlüssig machen. Die Zeit drängt, wir können nicht hieran hängen bleiben. Lassen wir einfach die Sache durch Abstimmung für jetzt beschliessen.

Zweiter Vorsitzender: Ich mache aber darauf aufmerksam, dass eine Vollmacht z. B. bei Ihnen (zu Herrn Dr. Buchner) nicht vorhanden ist. Sie haben keine Unterschrift der Firma, Sie sind nicht der gesetzliche Vertreter der Firma.

Also ich glaube, wir können so abstimmen, dass die Herren, die in ihrer Eigenschaft als Direktoren oder Mitbesitzer einer Firma, die handelsgerichtlich eingetragen ist, hier anwesend sind, berechtigt sein sollen, ein doppeltes Votum abzugeben, einmal für sich in ihrer Eigenschaft als Mitglied, und einmal als die gesetzlichen Vertreter ihrer Firma oder des Institutes. Sind die Herren mit diesem Abstimmungsmodus einverstanden? Es erhebt sich kein Widerspruch. Ich stelle fest, dass das angenommen ist. (Zuruf.) Also, meine Herren, die für den Antrag sind, bitte ich, sich von ihren Sitzen zu erheben. (Zuruf: Zwei Stimmen?) Ja, für zwei Stimmen. (Die Abstimmung findet statt.) 36. Jetzt bitte ich diejenigen sich zu erheben, die nur für eine Stimme sind. (Geschieht.) Der Antrag ist angenommen, meine Herren! (Bravo!)

Es sind also 82 Stimmen anwesend. Jetzt darf ich bitten, dass diejenigen sich erheben, die mit einer Aenderung des Namens einverstanden sind. (Geschieht.) 59. (Zuruf: Gegenprobe! Es können sich ja Mitglieder der Stimme enthalten!) Es müssen zwei Drittel der anwesenden Stimmen sein. Das Statut schreibt vor zwei Drittel, resp. drei Viertel der anwesenden Mitglieder, deswegen ist es notwendig, die Präsenz festzustellen.

66

(Zuruf.) Meine Herren! Im Interesse der Vereinfachung der Debatte bitte ich, sich zu melden, wer das Wort will. (Zuruf: Ich bitte das Resultat anzugeben.) Das Resultat ist 59 dafür, und die erforderliche Mehrheit ist von 82 anwesenden Stimmen 62.

Herr Prof. Dr. Lepsius-Griesheim: Die Frage, ob die alten Statuten oder die neuen hier maassgebend sind, scheint mir nur nach einer Richtung hin beantwortet werden zu können. Zweifellos sind die neuen Statuten noch nicht rechtskräftig, weil sie noch nicht bestätigt sind. Es sind also die alten Statuten heute noch maassgebend nach meiner Auffassung.

Herr Professor Haber-Karlsruhe: Das kann doch nur ein Missverständnis sein, dass jetzt dieser Beschluss, der gestern gefasst worden ist, auf einmal nicht mehr gelten soll. Es war doch gestern zweifellos die Meinung der Versammlung, dass der Name geändert werden soll. Ich meine, bei dieser Abstimmung ist ein Missverständis vorgekommen.

Zweiter Vorsitzender: Es war die Anschauung, aber kein Beschluss, wir waren nicht berechtigt, gestern abzustimmen.

Herr Dr. Buchner-Mannheim: Ich habe die Meinung, dass auf Grund der alten Statuten abzustimmen ist, denn das Wesentliche der neuen Gesellschaft ist auch der neue Name. Solange derselbe nicht angenommen ist, fehlt die notwendige Voraussetzung für die neuen Statuten. Infolgedessen können nur die alten Statuten gelten.

Herr Dr. Goldschmidt-Essen: Es kann wohl keiner Frage unterliegen, dass die neuen Statuten noch nicht gelten.

Zweiter Vorsitzender: Ich habe selbst meine Zweifel darüber ausgesprochen, ob das neue Statut schon rechtskräftig ist, denn als eingetragener Verein, als juristische Person, die wir jetzt werden, bedürfen wir der Genehmigung des Gerichts zu diesen Statuten. Also der Akt der betreffenden Konstituierung ist noch nicht endgültig festgestellt. Aber abgesehen davon, meine Herren, glaube ich, dass die Frage nicht von dieser grossen Tragweite ist. Das steht doch fest, dass die Mehrzahl für die Namensänderung ist, und wenn von 82 Herren 59 für eine derartige Maassregel sind, dann, glaube ich, wird auch die Minderheit in Ruhe und Frieden weiter mit uns arbeiten, und wird nicht von einem formalen, eventuell auch noch sehr zweifelhaften Recht Gebrauch machen. Ich glaube, dass doch auch die Minderheit sich nunmehr mit dem Beschluss einverstanden erklären und den neuen Namen acceptieren wird. (Beifall.)

Herr Professor Elbs-Giessen: Ich habe mit der Minderheit gestimmt, bin aber der Ansicht, die unser Herr Vorsitzender eben vertreten hat. (Beifall.)

Herr ?: Ich habe auch mit der Minderheit gestimmt, muss aber sagen, dass ich die alten Statuten allein für rechtskräftig halte.

Zweiter Vorsitzender: Dann bitte ich die zwei Herren, ihre Stimmen noch dafür abzugeben [1]). (Heiterkeit.) Also ich darf die Minderheit bitten, nicht, wie es in unseren Parlamenten in letzter Zeit der Fall ist, Obstruktionspolitik zu treiben, sondern frisch, froh und frei mit uns zusammen zu arbeiten und unter dem Namen der Bunsen Gesellschaft, oder dem Namen, der beschlossen wird, weiter jetzt unter uns zu tagen. — Meine Herren, es erhebt sich kein Widerspruch. Ich darf annehmen, dass die Minderheit mit dem Beschluss einverstanden ist.

Nunmehr, meine Herren, kommen wir zur Abstimmung darüber, ob „Deutsche Bunsen Gesellschaft" oder „Deutsche Gesellschaft". Da hat bereits eine schriftliche Abstimmung stattgefunden. Ich darf die Herren fragen, ob sie damit einverstanden sind, dass diese Abstimmung für sie maassgebend ist. (Es erhebt sich kein endgültiger Widerspruch, wodurch die am Morgen eingeleitete schriftliche Abstimmung als gültig angenommen wird.)

Herr Dr. Marquart-Bettenhausen-Cassel: Ich meine, dass die Frage präzis dahin zu stellen ist, ob die Minderheit sich dem anschliesst.

Zweiter Vorsitzender: Ich habe die Frage präzise gestellt, und von der Minderheit ist nirgendwo ein Einspruch erfolgt.

Herr Dr. Marquart-Bettenhausen-Cassel: Ich habe den Eindruck, dass zu kurz darüber hinweggegangen ist, und ich möchte dem vorbeugen, dass nachher Schwierigkeiten erhoben werden. Ich habe fortwährend Herrn Liebenow beobachtet; er ist nicht einverstanden. (Herr Liebenow: Doch!)

Herr Heraeus-Hanau: Dass die Herren, die gestern in der Minderheit gestimmt haben, und zu denen ich auch gehörte, alle mit der jetzigen Aenderung einverstanden sind, ist ja selbstverständlich. Ich möchte ferner noch hervorheben, dass ich vorhin Herrn Dr. Marquart ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht habe, dass die gestrige Art der Abstimmung eventuell von einem nicht anwesenden Mitgliede mit Recht angefochten werden könnte, und ich habe lediglich darauf aufmerksam gemacht, damit wir endlich damit fertig werden. Ich glaube, dass die Minorität mit der Art der Erledigung vollkommen einverstanden ist. (Beifall.)

Zweiter Vorsitzender: Ich danke Herrn Heraeus dafür, dass er namens der Minderheit diese Erklärung hier abgegeben hat. (Herr Heraeus: Namens der Minderheit nicht!) Meine Herren! Erhebt sich Widerspruch seitens der Minderheit? Nein. Also ist die Erklärung namens der Minderheit erfolgt. Herr

---

1) Anmerkung des Geschäftsführers. Da Herr Elbs zwei Stimmen führte, würde unter Einrechnung der Stimmen der Herren Elbs und ? auch die Dreiviertel-Majorität mit 62 Stimmen vorhanden sein.

Es war nicht zu ermitteln, wer Herr ? ist; der im Stenogramm genannte Herr hat nach seiner Angabe nicht gesprochen.

Dr. Marquart, sind Sie jetzt auch befriedigt? (Herr Dr. Marquart: Ja!) Schön, dann ist gar keine Opposition mehr da. Ich frage dann, ob die Herren damit einverstanden sind, dass die stattgehabte schriftliche Abstimmung maassgebend ist für den Beschluss, damit wir nicht noch einmal eine Abstimmung vorzunehmen brauchen? (Rufe: Jawohl!) Es erhebt sich kein Widerspruch, es ist angenommen.

Dann teile ich Ihnen mit, dass 47 Stimmen für den Antrag abgegeben sind „Deutsche Bunsen Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie", 22 Stimmen für den Namen „Deutsche Gesellschaft für physikalische Chemie", und 9 Stimmen für den alten Namen. Hier ist nur die absolute Majorität maassgebend, und es kommt keine Zweidrittel- oder Dreiviertel-Majorität mehr in Frage. Die prinzipielle Frage: soll abgeändert werden oder nicht abgeändert werden, ist in Bezug auf diese Abstimmung irrelevant. Also ich stelle nunmehr fest, dass unsere Gesellschaft von nun an als die „Deutsche Bunsen Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie" weiter arbeiten und weiter tagen wird — ich hoffe, zum Segen unserer Technik, und darf wohl vor allem auf ein gemeinsames fröhliches Zusammenarbeiten und Zusammenkämpfen, ein Zusammenarbeiten der Wissenschaft und der Technik hoffen zum Heile des Ganzen! (Stürmischer Beifall.) (Hiermit schliesst der geschäftliche Teil der Sitzung.)

(Fortsetzung folgt.)

PATENTAUSZÜGE.

Auszüge aus den in dieser Zeitschrift noch nicht besprochenen englischen Patentschriften, welche im Jahre 1901 im Druck erschienen sind.

Thompson (Lavollay und Bourgoin), Reinigung von Rohsprit. Nr. 9210 von 1900. Identisch mit den in dieser Zeitschrift **7**, 593 beschriebenen Verfahren.

Bary, Zinnsäuredarstellung (Nr. 9231 von 1900) durch Verbrennung von Zinndämpfen. Zinn wird unter Luftabschluss elektrisch oder auf andere Weise auf 1700° C. erhitzt und der Zinndampf in einem Strom von Luft oder Sauerstoff verbrannt. Das so erhaltene Zinnoxyd ist homogener und, da feiner verteilt, für Emallierzwecke besser geeignet, als das auf dem gewöhnlichen Wege hergestellte, und rein weiss, während es sonst durch Spuren von beigemengtem Zinn öfters eine graue Farbe hat.

Beringer, Darstellung von als Farbe geeignetem Zinksulfid und von Sulfocyaniden als Nebenprodukt. Nr. 11108 von 1900. In einem emaillierten Autoklaven werden 230 Gewichtsteile Zinksulfat mit ebensoviel Ammoniak (0,91 spezisches Gewicht) und 60 Gewichtsteilen Schwefelkohlenstoff und Wasser schnell unter Umrühren auf 100° C. erhitzt, bis der Druck auf 60 Pfund gestiegen ist. Nach vier Stunden beginnt der Druck zu fallen und sinkt nach zehn Stunden auf 22 Pfund, wonach die Reaktion beendet ist. Das entstandene Zinksulfit ist sehr fein verteilt. Ein Teil des Ammoniaks geht in Ammoniumsulfocyanat über; das unveränderte Ammoniak wird durch Behandlung der Flüssigkeit mit Kalk wiedergewonnen. Vergl. das D. R.-P. Nr. 97820 desselben Verfassers.

Wetter (de Haën), Darstellung von chemisch reiner Salzsäure. Nr. 10196 von 1900. Man lässt arsenfreie Salzsäure in verdünnte Schwefelsäure tropfen, deren Siedepunkt um 10° die der einfliessenden Salzsäure übersteigt. Die überdestillierende Säure ist chemisch rein und von gleichem HCl-Gehalt, wie die ursprünglich verwandte.

Carey, Heslop und United Alkali Comp., Gewinnung von Schwefelverbindungen aus Abgasen (Nr. 10317 von 1900) des Chance-Claus-Verfahrens (zur Wiedergewinnung des Schwefels aus Sodarückständen). Diese werden in einem Ofen verbrannt, wobei H_2S in SO_2 übergeht, in einem Schwefelsäureturm getrocknet und über erhitzten Platinasbest oder Eisenoxyd geleitet, zum Zweck der Ueberführung in SO_3.

Behrens, Darstellung chemisch reiner Essigsäure. Nr. 3392 von 1901. Die Dämpfe von Rohessigsäure werden über, auf 120 bis 300° erhitzten Platinasbest oder Manganoxyd, fein verteiltes Kupfer u. s. w. geleitet, wobei die Verunreinigungen der Säure verbrennen.

Meurer, Verfahren, um Glas gelb, rot, braun und schwarz zu färben. Nr. 22596 von 1900. Der Glassatz wird mit fein gepulvertem Lignit gemischt. Um weisses Glas braun zu färben, genügen $3\frac{1}{2}$% Lignit statt 10% MnO_2, bei Gegenwart von Eisen färben $2\frac{1}{2}$% Lignit dunkelbraun, 5 bis 10% schwarz.

Howorth, Harz und von Miller, Verfahren zum Belegen mit Gold, Silber oder anderen Metallen. Nr. 8363 von 1900. Fettfreie animalische Membrane werden einseitig mit Chromgelatine bestrichen, die Metallfolie aufgelegt und die Gelatine durch Belichten der anderen Membranseite wasserunlöslich gemacht.

Thesen, Extraktion von Jod aus Seetang. Nr. 15233 von 1900. Er wird mit 5- bis 20procentiger Schwefelsäure erhitzt, wobei alles Jod in Lösung geht, letzteres durch irgend ein Oxydationsmittel, z. B. Natriumnitrit, abgeschieden und mit Petroleum u. s. w. aufgenommen. Aus der restierenden Lösung kann das darin enthaltene Kaliumsulfat gewonnen werden. Der Tangrückstand enthält noch alle ursprünglich im Tang vorhandenen stickstoffhaltigen Bestandteile.

Frasch, Verfahren zur Darstellung eines Nickelsalzes. Nr. 284 von 1901. Nickelsulfat- oder Chloridlösung wird mit Ammoniak gesättigt. Nach Zugabe von Chlornatrium (oder Chlorkalium) scheidet sich ein Salz von der Formel:

$$Ni(NH_4)_2Cl_2 + 4NH_3 \text{ oder } NiCl_2 + 6NH_3$$

ab, das mit einer gesättigten, ammoniakalischen Kochsalzlösung ausgewaschen wird. Violette bis purpurrote, sehr hygroskopische Krystalle, leicht in Wasser löslich, stark nach Ammoniak riechend, verlieren beim Kochen $^2/_3$ ihres Ammoniakgehaltes. Vom normalen Nickelammoniumchlorid, bezw. -sulfat durch die Zusammensetzung: $6NH_3 : 1Ni$ verschieden.

Wedje, Oxydationsverfahren (Nr. 2010 von 1901) für verschiedene chemische Prozesse mit Hilfe von Ozon.

Ott, Schmelzverfahren für Porzellan und dergl. Nr. 14286 von 1900. Knallgasbrenner besonderer Konstruktion zum Schmelzen von Porzellan in einem Platintiegel. — y.

NEUE BÜCHER.

Schaltungsbuch für Schwachstromanlagen. 164 Schaltungs- und Stromverlaufsskizzen mit erläuterndem Text, für Haustelegraphen- und Signalanlagen, Fernsprechanlagen, Wasserstandsmelde-, Sicherheits-, Feuermelde- und Kontrollanlagen, elektrische Uhren und Elementbeleuchtung. Nebst einem Anhang mit Tabellen. Zusammengestellt von Max Lindner, Elektrotechniker. Verlag von Hachmeister & Thal, Leipzig. 1902. 224 Seiten mit 136 Figuren und 6 Tabellen. Preis geb. 1,80 Mk.

Die Disposition dieses sehr hübsch ausgestatteten Büchleins ist schon durch den Titel gegeben. Die Absicht ist, für jeden, der sich eine Schwachstromanlage zuzulegen wünscht (abgesehen von Telegraphen- und Eisenbahnsignalanlagen), ein praktisches und mit möglichst geringem Kostenaufwand verknüpftes Schaltungsschema anzugeben. Den Figuren ist eine kurze, bei komplizierteren Anlagen eine etwas eingehendere Erläuterung zugefügt. Referent möchte noch besonders darauf hinweisen, dass die Figuren, die ja die Hauptsache des Buches sind, so durchgeführt sind, dass man sich auch ohne Erläuterung orientieren könnte. Das Buch kann Installateuren ganz besonders empfohlen werden, wird auch manchem anderen eventuell grosse Dienste leisten können. H. D.

Elektrizität und Pflanzenwachstum. Vortrag gehalten in der Elektrotechnischen Gesellschaft zu Leipzig von Georg Heber, Ingenieur für Elektrotechnik in Rendsburg. Verlag von Schulze & Co., Leipzig 1902. 30 Seiten mit 10 Abbildungen. Preis 1 Mk.

Den Inhalt des Vortrages haben wir bereits in der Litteraturübersicht, S. 51, kurz wiedergegeben. Wir können uns deshalb mit dem Hinweis begnügen, dass der Vortrag im Buchhandel zu haben ist, möchten allerdings noch bemerken, dass in diesem Gebiete fast ebensoviel Ansichten wie Mitarbeiter vorhanden sind, Beweis genug, dass die pflanzenphysiologische Forschung hier noch ein reiches Arbeitsgebiet findet, und dass das Thema, und damit auch vorliegender Vortrag, deshalb grösseres Interesse verdient. H. D.

BEKANNTMACHUNG.

Laut Beschluss der Würzburger Hauptversammlung (siehe Heft 28, S. 452) ist gleichzeitig mit dem Mitgliedsbeitrag zur Deutschen Bunsen Gesellschaft **der Preis der Zeitschrift für Nichtmitglieder auf 5 Mk. pro Quartal**, gültig vom 1. Juli d. J., erhöht worden, was hiermit zur allgemeinen Kenntnis gebracht sei.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie (früher Deutsche Elektrochemische Gesellschaft).

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Landtagsabgeordneten Dr. H. T. Böttinger, Elberfeld, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Bunsen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit, und zwar nach dem Auslande unter Kreuzband, nach dem Inlande ohne solches, wie bei Tageszeitungen. Die Nachlieferung fehlender Nummern ist deshalb im Inlande möglichst bald bei der Bestell-Postanstalt nachzusuchen, ebenso ist diese — wie auch die Geschäftsstelle — von Adressenänderungen zu benachrichtigen. Etwaige weitere Mitteilungen über fehlende Hefte, insbesondere vom Auslande, sind an die Geschäftsstelle zu richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 31. Juli einschliesslich) zu erheben.

Nr. 826. Schukoff, Dr. phil., Alexey, St. Petersburg, Borowaja 86; durch Wl. Kistiakowsky.

„ 827. Miolati, Professor Dr. A., Turin, Regio Museo Industriale Italiano; durch R. Abegg.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 884. Zirkels, Franz, cand. chem., Aachen, Hirschgraben 29.

Adressenänderungen.

Nr. 274. Zsigmondy, jetzt: Jena, Jahnstrasse 1.

„ 390. Grätzel von Grätz, jetzt: Dessau, Albrechtstrasse 5.

„ 787. Koch, jetzt: Konsolidierte Alkaliwerke, Westeregeln, Provinz Sachsen.

„ 881. Credner, jetzt: Leipzig, Dresdener Strasse 1, I.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT
FÜR
ELEKTROCHEMIE.

Herausgegeben

von der Deutschen Bunsen Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie
(früher Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft)

unter Leitung von

Prof. Dr. R. ABEGG-Breslau.

Verlag von WILHELM KNAPP in Halle a. S.

Nr. 30. 24. Juli 1902. VIII. Jahrgang.

Die Zeitschrift für Elektrochemie erscheint wöchentlich einmal an jedem Donnerstag im monatlichen Umfang von etwa 8 Bogen. Das Abonnement kostet vierteljährlich Mk. 5,—. Für Mitglieder der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft kostenfrei. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post (Post-Zeitungs-Katalog Nr. 8485), sowie die Verlagsbuchhandlung von Wilhelm Knapp in Halle a. S., Mühlweg 19, entgegen; Inserate werden für die dreigespaltene Petitzeile mit 30 Pfg. berechnet. Bei Wiederholungen tritt Ermässigung ein.

Die Adresse der Redaktion für Manuskripte u. s. w. ist: Professor Dr. R. Abegg, Breslau, Kaiser Wilhelmstrasse 70. Alle **geschäftlichen Zusendungen** werden an Herrn Privatdozent Dr. H. Danneel, Aachen, Theresienstrasse 19, erbeten. Von Originalarbeiten werden, wenn andere Wünsche **auf den Manuskripten** oder **Korrekturbogen** nicht geäussert werden, den Herren Autoren 25 Sonderabdrücke zugestellt.

Inhalt des dreissigsten Heftes.

Namen- und Sach-Register.

(Fortsetzung umseitig.)

Bei der Redaktion eingegangene Abhandlung:

R. Luther: Elektromotorisches Verhalten der unterchlorigen Säure und Chlorsäure (Bemerkung zur gleichnamigen Arbeit von E. Müller) (20. 7.).

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 30. 24. Juli 1902. VIII. Jahrgang.

IX. Hauptversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft

am 9. und 10. Mai 1902 zu Würzburg.

Vorträge.

Erste Sitzung am Freitag, den 9. Mai, vormittags.

Herr Geheimrat Prof. Dr. **W. Hittorf**-Münster:

DAS VERHALTEN DER DIAPHRAGMEN WÄHREND DER ELEKTROLYSE WÄSSERIGER LÖSUNGEN.

Mit dem alten Satze: „Errare humanum est, in errore perseverare, nullius nisi insipientis" leite ich meinen Vortrag ein, da ich einen Fehler zu erörtern beabsichtige, welchen ich in den Bestimmungen der Ueberführungszahlen der Ionen bei einigen Elektrolyten vor 45 Jahren begangen habe. Der Fehler ist bedingt durch ein Verhalten der als Diaphragmen benutzten tierischen Membranen, welches damals unbekannt war und erst im verflossenen Herbste von mir festgestellt wurde. Es zeigt eine neue Seite des von Dubois-Reymond als Kataphorese bezeichneten Vorganges, welcher gewöhnlich elektrische Endosmose genannt wird und noch in mancher Hinsicht Rätsel bietet.

Bekanntlich muss man bei der Bestimmung der Ueberführungszahlen in erster Linie darauf sehen, dass die Teilungsstelle der Lösung des Elektrolyten keine Aenderung in der Zusammensetzung, weder in qualitativer noch in quantitativer Hinsicht, nach der Elektrolyse erlitten hat. Wenn, wie in den meisten Fällen, die Bildung neuer Elektrolyte an den Elektroden nicht verhindert werden kann, so müssen dieselben von den Trennungsstellen fern gehalten werden. Um dies zu erzielen, wählte ich bei vielen dieser Salze zur Anode amalgamiertes Cadmium und stellte sie im unteren Teile des Gefässes auf. Die spezifisch schwerere Lösung des Cadmiumsalzes, welches am Boden entsteht, sollte nur langsam aufwärts diffundieren und von der Teilungsstelle noch entfernt sein, wenn eine für die Analyse genügende Menge des Elektrolyten zersetzt war. Es zeigte sich aber, dass durch die Wärme-Entwicklung der Elektrizität schwache mechanische Strömungen in der Flüssigkeit entstehen, welche leicht Cadmiumteilchen über die Trennungsstelle führen. Um diesen Uebelstand zu entfernen, liess ich das Gefäss konisch nach unten sich etwas verengen und schaltete in der Mitte seiner Höhe einen mit einem Diaphragma versehenen Glasring ein. Ein gleiches Diaphragma bildete den Boden des zweiten Gefässes, welches beim Abheben die Spaltung der Lösung bewirkte.

Das Diaphragma bestand aus einem der beiden dünnen Häutchen, in welche sich ein nasses Darmstück leicht spalten lässt. Ich hatte dieses einer Thonplatte leider vorgezogen, weil aus ihm sich die eingesaugte Lösung leichter auswaschen lässt. Ich sage leider, da bei Benutzung einer dünnen Thonplatte der Fehler nicht begangen worden wäre.

Alle Thonplatten, welche ich untersuchte, zeigen nämlich beim Durchgang des Stromes die Kataphorese, wie sie bis jetzt bekannt war. Es wird von demselben die Lösung des Salzes, welches auch seine Natur ist, in unveränderter quantitativer Zusammensetzung durch die Poren getrieben. Durch diesen Vorgang kann daher die Ueberführungszahl nicht geändert werden; sie bleibt dieselbe, wie sie ohne Einschaltung eines Diaphragmas erhalten wird.

Hiervon habe ich mich überzeugt, indem ich das Gefäss so abänderte, dass es mit und ohne Diaphragma für die Bestimmung dienen kann. Die einzelnen Teile waren nämlich ineinander geschliffen, und jede konnte durch einen mit Stiel versehenen, eingeschliffenen Glasstöpsel von innen geschlossen und so nach der Elektrolyse mit dem Inhalt abgehoben werden (Fig. 156).

Die tierischen Häute verhalten sich nun gegen eine Anzahl von Salzen, zu denen Salze von Alkalien (K, Na, NH_4, Li) gehören, wie die Thonplatten Die vom Strome bei der Kataphorese hindurchgetriebene Lösung bewegt sich nur in der Richtung der positiven Elektrizität und behält ihre quantitative Zusammensetzung unverändert. Bei diesen Salzen erhält man daher bei Benutzung der tierischen Membrane die nämliche Ueberführungszahl wie ohne dieselbe. Aber gegen die meisten Elektrolyte in wässeriger Lösung zeigt die tierische Membrane ein anderes Verhalten. Eine verdünntere Lösung bewegt der Strom in der Richtung der positiven Elektrizität. Sie tritt aus der oberen Seite des Diaphragmas heraus und steigt hier als spezifisch leichter auf. Eine dichtere Lösung senkt sich gleichzeitig von der unteren Seite herab. Dieser Vorgang dauert während der Elektrolyse fort.

Fig. 156.

Infolge dieses Verhaltens bleibt im unteren Gefäss mit der Anode, dessen Inhalt zur Analyse dient, eine zu grosse Salzmenge. Diese stammt aus der Kataphorese in der Membrane, welche den Boden des zweiten Gefässes abgiebt. Denn die dünnere und dichtere Flüssigkeit, welche an der Membrane des Glasringes sich bilden, bleiben beide so gut wie vollständig im unteren Glase und kompensieren sich zur ursprünglichen Lösung.

Für solche Salze giebt also der Apparat mit den tierischen Häutchen die Ueberführungszahl des Anions zu gross, während diejenige des Kations, welches in der Richtung der positiven Elektrizität wandert, um genau soviel zu klein gefunden wird. Die Unterschiede sind abhängig von der Natur des Salzes und der Konzentration seiner Lösung. Am grössten sind sie bei den Halogensalzen des Cadmiums und Zinks und entstellten meine alten Zahlen am meisten. Die Schüler Jahns haben begonnen, die Ueberführungszahlen einer sorgfältigen Revision zu unterwerfen. Dr. Bein ist zuerst auf obige Unterschiede bei seinen Arbeiten gestossen.

Diskussion.

Vorsitzender: Ich danke sehr für den sehr interessanten Vortrag und eröffne die Diskussion.

Herr Le Blanc-Karlsruhe: Ich habe die Ausführungen des Herrn Vortragenden mit besonderem Interesse verfolgt, da ich mich ja auch mit Diaphragmen etwas beschäftigt habe, und möchte auf eine interessante Möglichkeit aufmerksam machen, die sich aus dem Verhalten der sogen. Lösungsdiaphragmen ergiebt. Die bemerkte Aenderung der Ueberführungszahl kann man nämlich dadurch erklären, dass man diese Diaphragmen als Lösungsdiaphragmen auffasst; das Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen ist in letzteren anders, als in reinem Wasser. Wenn nun das eine Ion in einem dieser Diaphragmen eine sehr kleine Wanderungsgeschwindigkeit bekäme, dann würde dieses Diaphragma für einen Elektrolyten nahezu undurchlässig werden, d. h. die Diffusion des Elektrolyten würde ausserordentlich gering werden, während die Leitfähigkeit des Diaphragmas selbst gar nicht besonders darunter zu leiden brauchte, weil das andere Ion noch leitete.

Es liegen Messungen vor von Walden über die Durchlässigkeit von Ferrocyan-Kupfermembranen. Er hat gefunden, dass diese Ferrocyan-Kupfermembranen für manchen Elektrolyten nahezu undurchlässig sind, und anderseits hat Tammann eine Messung gemacht über die Leitfähigkeit der Ferrocyan-Kupfermembranen; doch können bestimmte Schlüsse aus diesen Messungen noch nicht gezogen werden.

Im übrigen möchte ich bemerken, dass Dr. Brode und ich mit einigen experimentellen Messungen über die Diaphragmen beschäftigt sind. Es scheinen recht eigenartige Verhälthältnisse vorzuliegen, und man scheint auch mit der Zweiteilung der Diaphragmen in Poren-

diaphragmen und Lösungsdiaphragmen noch nicht allen Verhältnissen vollständig gerecht zu werden. Ich glaube auch, dass die experimentelle Forschung hier noch ein dankbares Gebiet hat.

Herr Hittorf-Münster: Ich habe mir diese Auffassung ebenfalls vorgelegt. Was mich gegen dieselbe bestimmt, ist einmal der Umstand, dass in der tierischen Membrane das Lösungsmittel des Salzes unverändert bleibt; vor allem aber die Thatsache, dass man gleichzeitig mit der Aenderung der Ueberführungszahl eine nicht unbeträchtliche Zunahme der Wassermenge in dem Teile der Flüssigkeit, welcher die Anode enthält, feststellen kann. Dieses Wasser bewegt sich während des Stromes als konzentriertere Lösung in der Richtung der negativen Elektrizität. Auf der anderen Seite der Membrane tritt eine verdünntere Lösung aus. Es bleibt in der Lösung um die Anode von beiden Ionen eine zu grosse Menge. Während aber so die Ueberführung des Anions um einen gewissen Betrag zu gross erscheint, muss diejenige des Kations, da sie in der entgegengesetzten Richtung erfolgt, genau um denselben Betrag zu klein gefunden werden; denn die Lösung behält ihre ursprüngliche Neutralität bei.

Der Vorgang lässt sich daher so beschreiben, dass in den Poren der Membran die ursprüngliche Lösung in eine verdünntere und eine konzentriertere sich scheidet. Erstere wird in der Richtung der positiven Elektrizität bewegt; letztere geht, vielleicht wegen geringerer Reibung und daher in grösserer Menge, mit der negativen und tritt an der zur Anode gewendeten Seite aus.

Die bisherige Theorie der Kataphorese hat nur die unveränderte Zusammensetzung der Lösung ins Auge gefasst und die erörterten Verhältnisse nicht berücksichtigt. Ich kann also ebenfalls nur empfehlen, diese nicht unwichtige Thatsache, die in mancher Beziehung noch rätselhaft ist, der weiteren Untersuchung zu unterziehen.

Herr Abegg-Breslau: Ich glaube, es ist eine sehr interessante Beobachtung, die wir bei Versuchen in Breslau gemacht haben, dass nämlich anscheinend die Dicke der Membran keinen Einfluss auf die quantitativen Ergebnisse der Ueberführungsbestimmung ausübt. Wir haben nämlich eine Magnesiumsulfat-Lösung in der Beziehung untersucht und haben absolut dieselben Zahlen gefunden [1]), wie Geheimrat Hittorf vor einem halben Jahrhundert publiziert hat, indem wir eine sehr dicke Gelatineschicht zwischen dem Anoden- und Kathodenraum verwendet haben, während ich vermute, dass Geheimrat Hittorf eine von seinen dünnen tierischen Membranen zu dem entsprechenden Experiment benutzt hat.

Herr Hittorf-Münster i. W.: Darf ich noch die Gesellschaft aufmerksam machen auf eine Methode, über das Verhalten der Membranen sich sehr rasch zu unterrichten. Wenn man die Weise benutzt, die ich zunächst besprochen habe, so sind zwei mühsame Elektrolysen und Analysen notwendig, um ein Resultat zu erzielen, also um zu sehen, ob die Membran in normaler Weise, um mich kurz auszudrücken, die Lösung mit unveränderter Zusammensetzung durchlässt, oder ob sich die Zusammensetzung ändert. Man kann nun durch eine einfache optische Methode sich sehr leicht, in manchen Fällen viel besser wie durch die Analyse, über das Verhalten belehren. Die konzentriertere Lösung fällt herab, die verdünnte steigt auf, und beide bilden Schlieren in der Flüssigkeit. Bei sehr starken Strömen kann man mit blossen Augen diese Schlieren wahrnehmen, bei schwächeren Strömen und in jedem Falle sind die feinsten Schlieren durch die vortreffliche Methode von A. Töpler zu erkennen. Auf diese Weise ist also sehr rasch das Verhalten der Membranen bestimmbar.

Vorsitzender: Ich bitte nun Herrn Professor Hantzsch, das Wort zu nehmen.

Herr Hantzsch-Würzburg: Wir stehen aus Würzburg mit nicht weniger als fünf Vorträgen in der Tagesordnung vermerkt. Ich will nur zu unserer Entschuldigung anführen, dass wir aufgefordert worden sind. Ich halte es aber für eine Pflicht der Höflichkeit, dass wir zurücktreten gegenüber unseren Gästen, und damit möchte ich heute den Anfang machen.

1) Ostwalds Zeitschrift **40**, 718 (1902).

Herr Nernst-Göttingen: Ich möchte dagegen im Namen gewiss vieler Herren bemerken: Gerade die Vorträge, die von den hiesigen Herren angemeldet sind, werden eine grosse Attraktion auf die Auswärtigen ausgeübt haben. Ich glaube, es würde allseitig bedauert werden, wenn der hochinteressante Vortrag von Prof. Hantzsch, ferner der Vortrag über die positiven Elektronen u. s. w. nicht gehalten würde. (Bravo!)

Herr Hantzsch-Würzburg: Dann werde ich mich wenigstens so kurz wie möglich fassen.

Herr Prof. Dr. **A. Hantzsch**-Würzburg:

STRUKTURISOMERIE BEI SALZEN.

Nach einem Ueberblick über die bisher bekannten Formen der Isomerie wird die bis dahin nur in einigen Fällen angedeutete, aber nicht exakt nachgewiesene Isomerie infolge verschiedener Bindung eines Metalls in einem tautomeren Atomkomplex diskutiert; dieselbe ist realisiert in zwei isomeren Quecksilbersalzen der Cyanursäure. In diesen ist die durch die bekannten Formeln $(CN)_3(OH)_3 \rightleftarrows (CO)_3(NH)_3$ ausgedrückte Tautomerie dieser Säure zur Isomerie geworden; denn nach den Versuchen der Herren W. Caldwell und H. Bauer entsprechen diese Salze den Formeln $(CN)_3(OHg)_3$ und $(CO)_3(NHg)_3$, sind also den Sauerstoff- und Stickstoffäthern der Cyanursäure analog. Das „normale" oder Sauerstoffsalz entsteht nur aus Natriumcyanurat und Mercurisalzen bei 0^0, das „Iso"- oder Stickstoffsalz entsteht analog bei 100^0, bildet sich aber auch ausschliesslich aus der freien Säure und Merkuriacetat. Die zwei physikalisch einander sehr ähnlichen Salze unterscheiden sich, entsprechend den Untersuchungen von H. Ley über Quecksilbersalze, chemisch wesentlich dadurch, dass das Sauerstoffsalz durch Alkalien glatt in Quecksilberoxyd und Natriumcyanurat gespalten, das Stickstoffsalz jedoch gar nicht angegriffen wird. Bemerkenswert ist, dass die einmal isolierten festen Salze vollkommen stabil sind, dass also nicht etwa das anscheinend labilere Sauerstoffsalz in das stabilere Stickstoffsalz übergeht.

Eine andere Verschiedenheit zweier anorganischer Salze könnte eventuell ebenfalls, obgleich nicht so sicher, auf Strukturisomerie zurückgeführt werden. Vielleicht dürfte die bekannte Tautomerie der phosphorigen Säure zur Isomerie geworden sein in Form der zwei mit Herrn L. Lendle entdeckten Modifikationen ihrer schwer löslichen Neutralsalze, vor allem des Baryumphosphits und des Quecksilberphosphits. Die in der Kälte bereiteten „aktiven" Baryumsalze zeigen z. B. in festem Zustande die bekannten Aldehydreaktionen, z. B. gegen Silbernitrat, auch in indifferenten Lösungsmitteln, sehr stark, die bei 100^0 gefällten reagieren nur äusserst langsam, sind also fast „inaktiv". Diese verschiedene Reaktionsfähigkeit bleibt auch in Lösung erhalten. Hiernach könnte — zumal andere Erklärungsmöglichkeiten geprüft wurden, aber weniger wahrscheinlich sind — die erstere Modifikation vielleicht die Aldoform (1), die letztere die Enolform (2) des Baryumphosphits darstellen:

$$(1)\quad \begin{matrix} H \\ O \end{matrix}\!\!> P \!<\!\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\!> Ba. \qquad (2)\quad HO{-}P\!<\!\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\!> Ba.$$

Diskussion.

Herr van't Hoff-Charlottenburg: Wie ist festgestellt worden, dass in der einen Verbindung Quecksilber mit Sauerstoff und in der anderen Quecksilber mit Stickstoff verbunden ist?

Herr Hantzsch-Würzburg: Die Salze zeigen ein charakteristisch anderes Verhalten gegenüber Kali. Das eine Salz wird vollkommen glatt in Quecksilberoxyd und freie Cyansäure gespalten schon in der Kälte, das andere Salz reagiert gar nicht. Nun sind alle Verbindungen des Stickstoffes mit Quecksilber gegenüber Kali unempfindlich, Quecksilberacetamid und dergl. Das Quecksilber ist hier gar nicht in Ionenform vorhanden, bezw. in so geringer Ionenkonzentration, dass es gar nicht ausgefällt wird. Wir haben also das prinzipiell verschiedene chemische Verhalten.

Herr van't Hoff-Charlottenburg: Wäre der Beweis vielleicht nicht direkt zu erbringen für

die verschiedenen Bindungsweisen durch Einführung des Aethyls? Falls z. B. Jodäthyl einwirkt, bekommen Sie das Aethyl im einen Falle am Sauerstoff, und bei der Abspaltung wird dasselbe wohl in Form von Alkohol frei gemacht werden, während Sie im anderen Fall schliesslich wohl Aethylamin zu erwarten haben.

Herr Hantzsch-Würzburg: Das ist mir nicht gelungen; die Alkylierung lässt sich bei keinem der beiden Salze ausführen.

An die Isomerie-Erscheinungen bei den Phosphiten knüpft sich eine ziemlich lebhafte Debatte zwischen Ostwald, van't Hoff, Nernst, Küster und dem Vortragenden. Da dieselbe jedoch im wesentlichen auf der durch ein Versehen hervorgerufenen Annahme beruhte, dass die beiden Salze nur in festem Zustande, nicht aber auch in wässriger Lösung, verschieden reagieren, wird die Diskussion im Einverständnis mit den Beteiligten nicht wiedergegeben.

Vorsitzender: Ich schlage nun vor, dass wir die zwei Vorträge: Ueber Normalelemente von Professor Jaeger und Professor Luther nacheinander, ohne Diskussion dazwischen, anhören, um dann nachher über die Normalelemente insgesamt die Diskussion zu eröffnen.

Herr Prof. Dr. **W. Jaeger**-Charlottenburg:

ÜBER NORMALELEMENTE.

In folgendem möchte ich einen kurzen Ueberblick über die Normalelemente vom jetzigen Standpunkte aus geben, und zwar über den heute erreichten Grad der Vollkommenheit und Zuverlässigkeit dieser Elemente, speziell der Clarkschen und Westonschen Elemente, sowie über die theoretischen Anschauungen, welche man sich über diese gebildet hat, über die verschiedenen Fragen, die bei denselben in Betracht kommen, sodann auch über die Art der Anwendung der Elemente bei elektrischen Messungen.

Ich brauche wohl kaum hier darauf hinzuweisen, eine wie wichtige Rolle die Normalelemente heute in der elektrischen Messtechnik und in allen damit in Zusammenhang stehenden Gebieten spielen; diese Bedeutung liegt darin begründet, dass die Normalelemente im Verein mit Normalwiderständen die thatsächliche Einheit und Basis für die elektrischen Messungen darstellen. Eine der wesentlichen Aufgaben der Physikalisch-technischen Reichsanstalt ist es daher, sich mit dem eingehenden Studium und der Pflege dieser hervorragenden elektrischen Normale zu beschäftigen und durch Aichung eingesandter Elemente eine einheitliche Grundlage auf diesem Gebiete zu schaffen.

Es ist noch nicht sehr lange her, dass die Normalelemente den Grad der Genauigkeit erreicht haben, dass sie wie jetzt, auf etwa $^1/_{10000}$ reproduzierbar sind und sich auch innerhalb dieser Grenze bei geeigneter Konstruktion konstant halten. Ich will nur daran erinnern, dass man vor etwa einem Dezennium fast allein auf die recht unsicheren Daniell-Elemente angewiesen war, und dass auch später, als die Clark-Elemente aufkamen, die Angaben über den Wert derselben anfänglich auseinandergingen. Die sorgfältigen Untersuchungen von Rayleigh haben dann die Brauchbarkeit des Elementes als Normal erwiesen; später zeigte darauf mein früherer Kollege Kahle durch ein eingehendes Studium an einer grossen Zahl von Clark-Elementen, dass diese bei sorgfältiger und sachgemässer Herstellung eine Genauigkeit von etwa $^1/_{10000}$ zulassen. Ein weiterer grosser Fortschritt waren in neuerer Zeit die Westonschen Cadmiumelemente, die sich bei ebenfalls grosser Zuverlässigkeit durch einen verschwindend kleinen Temperaturkoëffizienten vor den Clarkschen Elementen auszeichnen.

Definition des Normalelementes. — Man muss an ein Normalelement die Forderung stellen, dass es chemisch gut und eindeutig definiert ist, damit es sich mit Sicherheit jederzeit reproduzieren lässt, sowie dass es zeitlich konstant ist, als wünschenswert anzusehen ist ausserdem eine geringe Abhängigkeit der E. M. K. von der Temperatur und ein schnelles Einstellen der E. M. K. bei Veränderung der Temperatur; ferner noch eine kleine Polarisation bei Stromdurchgang, sowie in vielen Fällen auch Transportfähigkeit, obwohl diese letztere Eigenschaft erst in zweiter Linie in Betracht kommt.

Alle Forderungen können aber nur durch die Erfahrung erprobt werden, und man kann nicht von vornherein aus theoretischen Gesichtspunkten heraus sagen, ob ein Normalelement sich bewähren wird oder nicht; dagegen darf man wohl die Behauptung aufstellen, dass nur solche Elemente als Normale brauchbar sein werden, die reversibel sind, bei denen also bei Stromdurchgang in dem einen oder anderen Sinne keine neuen Phasen gebildet werden.

Ein solches reversibles Element ist z. B. das Flemingsche Element

$$Zn \mid ZnSO_4 \mid CuSO_4 \mid Cu,$$

bei dem sich die Umsetzung nach der Formel

$$Zn + CuSO_4 \rightleftarrows ZnSO_4 + Cu$$

vollzieht; der untere Pfeil gilt für Stromentnahme, der obere bei umgekehrtem Stromdurchgang. Sind die flüssigen Elektrolyte, Zinksulfat und Kupfersulfat, ungesättigt, so wird bei Stromentnahme der erstere konzentrierter, der zweite verdünnter, so dass, wie beim Akkumulator, die E. M. K. bei Stromentnahme sinkt, bei der Ladung wieder ansteigt. Wir haben also hier ein zwar reversibles, aber nicht ein unveränderliches Element. Um somit ein bei Stromdurchgang unveränderliches System zu erhalten, muss man vom theoretischen Standpunkt aus verlangen, dass auch noch die festen Phasen der beiden Elektrolyte vorhanden sind. Aber auch wenn diese Forderung erfüllt ist, zeigt das Flemingsche Element keine konstanten Werte, ob nun die Trennung der beiden Elektrolyte durch eine Thonzelle oder durch Uebereinanderschichten derselben bewirkt ist; die Diffusion der beiden Elektrolyte ist auf keine Weise zu verhindern, und die E. M. K. ändert sich infolgedessen.

Das Kupfersulfat spielt bekanntlich die Rolle eines Depolarisators, und es leuchtet ohne weiteres ein, dass es vorteilhaft wäre, an Stelle dieses flüssigen Depolarisators, einen unlöslichen festen zu verwenden. Derselbe müsste aber in diesem Falle die Elektrizität leiten. Ein solcher Depolarisator ist z. B. das im Bleiakkumulator verwendete Bleisuperoxyd, und in der That wäre der Akkumulator gleichzeitig ein gutes Normalelement, wenn sich nicht die Konzentration der Schwefelsäure durch Stromdurchgang verändern würde, wenn also z. B. Schwefelsäure als fester Bodenkörper in irgend einer Weise vorhanden wäre. Leider sind dahingehende Versuche, die aus anderen praktischen Gründen unternommen wurden, ohne Erfolg gewesen. Bei den jetzigen Vertretern der Normalelemente muss man sich mit einem Kompromiss begnügen. Als einziger Depolarisator hat sich Merkurosulfat (Hg_2SO_4) bewährt, welches von Clark in dem nach ihm benannten Element vom Schema

$$Zn \mid ZnSO_4 \mid Hg_2SO_4 \mid Hg$$

benutzt wurde. In diesem geht die Umsetzung nach der Formel

$$Zn + Hg_2SO_4 = ZnSO_4 + 2\,Hg$$

vor sich.

Das Merkurosulfat ist ziemlich löslich, besonders in gesättigter Lösung von Kadmiumsulfat und wohl auch von Zinksulfat. Nach Dolezalek lösen sich in einer gesättigten Cadmiumsulfatlösung etwa 1,5 g Merkurosulfat auf das Liter. Durch Diffusion verbreitet sich allmählich das Merkurosulfat im Elektrolyt, so dass dieser thatsächlich eine Lösung zweier Salze darstellt. Infolgedessen liegen die Verhältnisse im Normalelement komplizierter, als es nach dem obigen Schema den Anschein hat, zumal am Zinkpol ausserdem eine Umsetzung des Merkurosulfats mit dem Zink stattfindet und dadurch der Elektrolyt an diesem Pol von Merkurosulfat befreit wird. Am anderen Pol löst sich dann Merkurosulfat nach, und man erhält so innerhalb des Elementes im dynamischen Gleichgewicht ein Konzentrationsgefälle für das Merkurosulfat.

Polarisation. — Wenn durch ein derartiges System ein Strom in der einen oder anderen Richtung hindurchgeht, so treten Erscheinungen auf, die in ihrer Gesamtheit als Polarisation bezeichnet werden. Es giebt thatsächlich kein Element, auch kein reversibles, welches ohne Polarisation wäre. Sind keine festen Phasen vorhanden, wie das bei manchen Normalelementen der Fall ist, so wird der Elektrolyt in der Nähe des negativen Pols bei Stromentnahme an Salz reicher, am positiven Pol verdünnter, beide Aenderungen bewirken eine vorübergehende Verringerung der E. M. K. welche dann nach Aufhören des Stromes infolge Diffusion allmählich verschwinden muss, bis auf eine kleine dauernde Aenderung der

E. M. K., auf die ich bereits hinwies. Sind dagegen feste Phasen zugegen, wie beim normalen Clarkschen Element, so hängt die nach Ablauf einer gewissen Zeit eintretende konstante Polarisation auch ab von der Geschwindigkeit, mit der sich die feste Phase auflöst, bezw. auskrystallisiert. Ein grosser Teil der Polarisationserscheinungen muss jedenfalls mit diesen Konzentrationsänderungen des Elektrolyts bei Stromdurchgang zusammenhängen. Ich will mich mit diesen kurzen Andeutungen begnügen und nur noch bemerken, dass zur Zeit in der Reichsanstalt Versuche über diesen Gegenstand im Gange sind.

Theoretische Berechnung. — Zur Berechnung der E. M. K. eines Elementes aus der chemischen Energie dient bekanntlich die Helmholtzsche Formel

$$\frac{Q}{n \cdot 23000} = E - T\frac{dE}{dT},$$

wobei Q die auf das Gramm-Molekül bezogene chemische Energie bedeutet, n die Wertigkeit, E die elektromotorische Kraft in Volt, T die absolute Temperatur. Wenn der Temperaturkoëffizient dE/dT negativ ist, so wird nicht alle chemische Energie in Elektrizität umgesetzt, das Element erwärmt sich also bei Stromentnahme. Bei der Berechnung der Grösse Q hat man ausser der Bildungswärme der entstehenden Anhydride auch die eventuelle Lösungswärme derselben zu berücksichtigen, und zwar die sogen. Differential-Lösungswärme, d. h. diejenige Wärme, welche der Auflösung von einem Gramm-Molekül des betreffenden Salzes in einer unendlich grossen Menge von Lösung entspricht. Ist die Lösung gesättigt, so ist diese Wärme für ein Anhydrid bekanntlich Null, da das gebildete Salz wieder aus der Lösung austritt, bei einem Hydrat hat man dagegen die von Herrn E. Cohen angegebene Berechnungsweise anzuwenden. Man findet diese durch die Ueberlegung, dass das entstehende Salzanhydrid, um sich mit der nötigen Menge Krystallwasser ausscheiden zu können, dem Lösungswasser diese Menge entziehen muss, so dass noch eine weitere Menge Salz auskrystallisieren muss, im ganzen also mehr, als der durchgegangenen Elektrizitätsmenge entspricht. Wenn man die Cohensche Berechnungsweise noch etwas modifiziert, erhält man für die Lösungswärme

$$L = \frac{m}{m-w} H - \frac{w}{m-w} l,$$

wo H die Wärme der Hydratisierung bedeutet, l die Differentiallösungswärme des betrachteten Hydrates in einer gesättigten Lösung des Salzes, m die Menge Wasser, die mit 1 Mol des Anhydrids in der Lösung verbunden ist, und w die Menge Wasser, welche in dem betreffenden Hydrat auf ein Mol des Anhydrids kommt.

Beim Clark-Element setzt sich also z. B. die gesamte chemische Energie zusammen aus der Differenz der Bildungswärme von $ZnSO_4$ und Hg_2SO_4 und aus der eben definierten Lösungswärme L des Hydrats $ZnSO_4$, $7\,H_2O$. Die Lösungswärme des Merkurosulfats als eines Anhydrids ist Null, während diejenige des Zinksulfathydrats ca. 32% der gesamten chemischen Energie ausmacht.

Auf andere theoretische Betrachtungen hier einzugehen, verbietet mir die Kürze der zur Verfügung stehenden Zeit, einige Punkte kann ich noch bei der Besprechung der einzelnen Elemente nachholen, zu der ich mich jetzt wende. Ich übergehe dabei die Elemente von Daniell, bezw. Fleming, welche heutzutage keine praktische Bedeutung mehr besitzen, und bespreche nur die beiden jetzt allgemein gebräuchlichen Normalelemente nach Clark und nach Weston.

Clarksches Element. — Nach den obigen Auseinandersetzungen muss man das Schema des normalen Clarkschen Elements in folgender Weise schreiben:

$-Zn$	$ZnSO_4$, $7\,H_2O$ fest	Gesättigte Lösung von $ZnSO_4$ und Hg_2SO_4	Hg_2SO_4 fest	$Hg+$

Das Zink wird entweder als amalgamiertes Zink oder als Zinkamalgam von etwa 10% Zink verwandt. An Stelle des Quecksilbers kann auch amalgamiertes Platin treten, welches sich elektromotorisch von Quecksilber nicht unterscheidet. Das Merkurosulfat wird als sogen. „Paste" angewandt, indem es in einem Porzellanmörser mit gesättigter Zinksulfatlösung und festen Zinksulfatkrystallen zu einem Brei verrieben wird. Die Clark-Elemente werden in verschiedenen Formen angewandt, deren jede gewisse Vorteile und Nachteile besitzt. Die älteste ist die englische Board of Trade (*B. O. T.*)-

Form (Fig. 157); diese ist ein cylindrisches Gefäss, auf dessen Boden sich das Quecksilber befindet. Auf diesem liegt die „Paste" und über dieser Zinksulfatkrystalle und gesättigte Zinksulfatlösung, in welcher ein amalgamierter Zinkstab eintaucht. Da bei Temperaturänderungen das Zink nicht ganz in gesättigte Lösung taucht, ist

Fig. 157.

diese Form später dahin verbessert worden; dass der ganze von der Lösung eingenommene Raum auch mit Sulfatkrystallen ausgefüllt wurde. In Deutschland ist meist die (transportfähige) Feussnersche Form gebräuchlich

Fig. 158.

(Fig. 158), bei der sich die Paste mit dem als positiver Pol dienenden amalgamierten Platinblech in einer Thonzelle befindet, während der amalgamierte Zinkstab in das äussere, mit Zinksulfatlösung angefüllte Gefäss taucht. Damit er sich stets in gesättigter Lösung befindet, ist er bis auf das untere, horizontal gebogene Ende isoliert; dieses selbst aber ist ganz in Krystalle eingebettet. Bei etwas grösseren, plötzlichen Temperaturschwankungen liegt hier allerdings die Gefahr vor, dass sich beide Pole nicht auf gleicher Temperatur befinden. Dieser Nachteil wird nun bei der von Rayleigh angegebenen **H**-Form (Fig. 159) vermieden, bei welcher beide Pole symmetrisch ausgebildet sind. Diese Form eignet sich ganz besonders für Versuchselemente. Um sie transportfähig zu gestalten, muss der in der Figur mit Lösung angefüllte Raum ganz mit Merkurosulfat gefüllt werden. Eine Modifikation dieser Form ist die von Kahle ange-

Fig. 159.

gebene **λ**-Form. Die Stromzuführung zu den Polen geschieht durch eingeschmolzene Platindrähte. Doch haben sich bei der **H**- und **λ**-Form gewisse Uebelstände herausgestellt. Am negativen Pol werden nämlich die mit der Zeit fest zusammenbackenden Zinksulfatkrystalle durch eine am Zink auftretende Wasserstoffentwicklung oft im Laufe der Zeit abgehoben. Durch Erwärmen kann man diese Störung mitunter beseitigen. Anderseits springen die Gefässe an diesem Pol häufig infolge Amalgamierung des Platindrahtes unter Einwirkung des Zinkamalgams. Dies liesse sich z. B. vermeiden, indem man den betreffenden Schenkel noch mit einer nach aufwärts gebogenen Röhre versieht (siehe Fig. 160), in der man das Amalgam hochzieht und dann den Strom von oben zuleitet. Beide Uebelstände treten übrigens, wie ich gleich bemerken will, beim analogen Kadmium-Element nicht auf.

Fig. 160.

Absoluter Wert des Clark-Elementes. — In der nachstehenden, von Carhart angegebenen Tabelle sind die absoluten Werte für die E. M. K. des Clark-Elementes

Clark-Element.

Beobachter	Datum	Methode	Wert bei 15^0
Clark	1872	Absolut	(1,4378)
Carhart	1882	Silbervoltameter	329
Rayleigh	1884	Absolut	345
Ettinghausen . . .	1884	Silbervoltameter	34·
Glazebrook u. Skinner	1892	"	344
Kahle	1896	Absolut	322
Jaeger und Kahle .	1898	Silbervoltameter	328
Carhart und Guthe .	1899	Absolut	333

nach verschiedenen Beobachtern zusammengestellt, wobei aber zu beachten ist, dass die älteren Beobachtungen dadurch unsicherer sind, dass die Clark-Elemente noch nicht den Grad der Zuverlässigkeit besassen, wie heute.

Da gesetzlich die E. M. K. durch Stromstärke und Widerstand definiert ist, so hat man nur die mit dem Silbervoltameter erhaltenen Zahlen in Betracht zu ziehen, woraus sich der Wert 1,433 Volt bei 15^0 C. ergiebt.

Die von der Physikalisch-technischen Reichsanstalt angenommene Formel für die E. M. K. des Clarkschen Elementes ist:

$$E_t = 1{,}4328 - 0{,}00119\,(t - 15^0) - 0{,}000007\,(t - 15^0)^2 \text{ int. Volt.}$$

Umwandlung des Elements bei 39^0; Metastabiles Element. — Vom physikalisch-chemischen Standpunkt aus interessant ist die Umwandlung, welche das Clark-Element bei einer Erwärmung über 40^0 erfährt. Dieselbe beruht auf der Umwandlung des Heptahydrats des Zinksulfats, $ZnSO_4 + 7\,H_2O$, bei 39^0 in das Hexahydrat $ZnSO_4 + 6\,H_2O$; diese Umwandlung ist mehrfach Gegenstand der Untersuchung gewesen. Wenn ein verschlossenes normales Clark-Element längere Zeit auf einer Temperatur über 40^0 gehalten wird, so kann es, wie schon Rayleigh beobachtete, vorkommen, dass dasselbe beim Abkühlen unter 39^0 nicht mehr den normalen Wert besitzt. Ich habe seiner Zeit die E. M. K. eines solchen metastabilen Elementes bis 0^0 herunter beobachtet und die Temperaturkurve für dieses Element aufgestellt, die in Fig. 161 neben derjenigen des stabilen Elements aufgetragen ist; die Beobachtungen sind später von Barnes bestätigt worden Auch die Löslichkeit des metastabilen Zinksulfats ist bis 0^0 herunter von Herrn Cohen gemessen worden (Fig. 162). Dies Salz ist unterhalb 39^0 stärker löslich, als das stabile Hydrat und dementsprechend besitzt das metastabile Element eine kleinere E. M. K. als das normale; bei 0^0 beträgt der Unterschied etwa 1 %. Wenn man das metastabile Element öffnet und einen Krystall des normalen Hydrats einwirft, so krystallisiert das zu viel gelöste Salz langsam aus, bis die normale Konzentration und damit auch die normale E. M. K. wieder erreicht ist. Diesen Vorgang kann man beliebig oft wiederholen und erhält stets dieselben Zahlen, so dass also unterhalb 39^0 zwei verschiedene, aber ganz bestimmte Kurven der E. M. K. existieren. Ich hebe dies besonders hervor wegen einer Erscheinung bei den Cadmium-Elementen, die ich gleich zu besprechen habe.

Fig. 161.

Fig. 162.

Nach den von E. Cohen angestellten Berechnungen stimmen beide Modifikationen, das stabile und das metastabile Clark-Element, mit der Helmholtzschen Formel, wenn die Lösungswärme in der früher erwähnten Weise berücksichtigt wird.

Recht störend ist bei dem Clark-Element dessen grosser Temperaturkoëffizient, der etwa

1 $^0/_{00}$ pro Grad beträgt (vergl. vorsteh. Formel). Man ist daher bei Messungen, welche etwas grössere Genauigkeit erfordern, stets genötigt, die Temperatur zu berücksichtigen; deshalb sind die Elemente meist mit Thermometern versehen. Aber auch bei Berücksichtigung der Temperatur ist man nicht immer vor Fehlern sicher, wenn die Elemente raschen Temperaturänderungen ausgesetzt waren. Wie Fig. 162 zeigt, ändert sich die Löslichkeit des Zinksulfats stark mit der Temperatur, und es dauert, besonders bei älteren Elementen mit fest zusammenbackenden Krystallen, oft geraume Zeit, bis die der Temperatur entsprechende Konzentration der Zinksulfatlösung und damit die normale E. M. K. sich einstellt.

Bei genauen Messungen muss man daher in diesem Fall die Elemente vor dem Gebrauch längere Zeit auf einer konstanten Temperatur halten.

Clark-Elemente mit verdünnter Lösung. — Um diesem Uebelstand abzuhelfen, sind von Weston und Carhart Elemente mit verdünnter (z. B. bei 0^0 gesättigter) Zinksulfat-Lösung vorgeschlagen worden. Der Temperaturkoëffizient derselben ist nur etwa halb so gross, wie bei den Elementen mit festem Zinksulfat, aber sie sind nicht sicher genug definiert und haben keine praktische Bedeutung gewonnen. Wenn die Lösung des Zinksulfats nun so weit verdünnt ist, dass sie beim Abkühlen auf eine bestimmte Temperatur gesättigt wird, so entsteht bei dieser Temperatur ein Schnittpunkt zwischen den Temperaturkurven für das Element mit festem Bodenkörper und das mit verdünnter Lösung. Aus der Differenz der Temperaturkoëffizienten an dieser Stelle lässt sich dann, wie ich vor kurzem mitteilte, die Differentiallösungswärme des Zinksulfats bei der dem Schnittpunkt entsprechenden Temperatur ableiten. Ich kann hier nicht näher darauf eingehen und muss hierfür und auch für andere Einzelheiten auf die betreffenden Mitteilungen und mein Buch über Normalelemente[1]) verweisen, in welchen ich alles Wissenswerte, auch die Litteratur, zusammengestellt habe.

1) W. Jaeger, Die Normalelemente und ihre Anwendung in der elektrischen Messtechnik. Verlag von Wilhelm Knapp, Halle a. S. 1902. (Die Figuren sind, bis auf Fig. 158, diesem Buch entnommen.)

Kalomel-Element. — Von Elementen mit kleineren Temperaturkoëffizienten wäre noch das Helmholtzsche, sogen. Kalomel-Element zu erwähnen, welches aus Zn, $ZnCl_2$, Hg_2Cl_2, Hg zusammengesetzt ist und mitunter Anwendung findet. Doch ist es nach meinen Erfahrungen als eigentliches Normalelement nicht zu brauchen, da die verschiedenen Elemente nicht übereinstimmen. Das Kalomel scheint kein ausreichender Depolarisator zu sein, vielleicht wegen seiner äusserst geringen Löslichkeit.

Dagegen hat sich ein anderes Normalelement mit verschwindend kleinem Temperaturkoëffizient, das Westonsche Cadmium-Element, als Normal der E. M. K. ganz vortrefflich bewährt.

Westonsches Cadmium-Element. — Dasselbe ist ganz analog dem Clarkschen Element zusammengesetzt (vergl. Schema S. 487); nur ist das Zinkamalgam und das Zinksulfat durch die entsprechenden Cadmium-Verbindungen ersetzt. Man darf wohl annehmen, dass dies Element, bei dem man die Temperatur im allgemeinen nicht zu berücksichtigen braucht und welches auch sonst mancherlei Vorteile vor dem Clarkschen Element besitzt, das letztere allmählich ganz verdrängen wird. Es ist sogar zu verwundern, dass es nicht bereits allgemein Eingang gefunden hat; besonders ausserhalb Deutschlands ist es noch wenig in Gebrauch.

Dies Element wird zur Zeit fast ausschliesslich in **H**-Form angefertigt; von der Weston-Comp. selbst, welche infolge des Westonschen Patents den Alleinvertrieb in Händen hat, wird es mit einer verdünnten, bei 4^0 gesättigten Lösung von Cadmiumsulfat ohne Gegenwart fester Phase verwandt. Die Untersuchungen der Reichsanstalt beziehen sich dagegen fast ausschliesslich auf Elemente mit gesättigter Lösung und einem Ueberschuss von Krystallen. Man kann auch gegen Elemente mit verdünnter Lösung die schon früher geäusserten Bedenken geltend machen, doch überwiegen die praktischen Vorteile vielleicht diese Bedenken. Bei den Elementen mit verdünnter Lösung ist der Temperaturkoëffizient innerhalb des gewöhnlich in Betracht kommenden Temperaturbereichs praktisch ganz zu vernachlässigen. Ihre E. M. K. beträgt 1,0191 int. Volt. Für die Elemente mit

festem Bodenkörper gilt folgende Temperaturformel:

$$E_t = 1{,}0186 - 0{,}000038\,(t - 20^0) - 0{,}00000065\,(t - 20^0)^2 \text{ int. Volt.}$$

Bei 4^0 stimmen beide Elementensorten annähernd überein. Beide zeigen kein Zurückbleiben der E. M. K. hinter der Temperatur (was bei den Elementen ohne Bodenkörper selbstverständlich ist), kein Zerspringen des Gefässes am negativen Pol infolge Amalgamierung des Platindrahtes und keine Wasserstoffentwicklung (vergl. S. 488).

Es sind nun noch einige Besonderheiten des Cadmium-Elements zu erwähnen.

Cadmium-Amalgam.

Fig. 163.

Cadmium-Amalgam. — Zunächst zeigt das Cadmium-Amalgam, welches entsprechend dem Zink-Amalgam in den Elementen Verwendung findet, ein eigentümliches Verhalten, welches durch die Fig. 163 veranschaulicht wird. Während das Zink-Amalgam schon bei einem ganz geringen Zinkgehalt das elektromotorische Verhalten des reinen Zinks zeigt, wächst die E. M. K. des Cadmium-Amalgams bis zu einem Gehalt von 5 % *Cd* an, bleibt dann bis zu 14 bis 15 % *Cd* ganz konstant und nähert sich bei noch grösserem *Cd*-Gehalt der E. M. K. des Cadmiums, welches sich noch um etwa 0,05 Volt von dem *Cd*-Amalgam zwischen 5 und 15 % unterscheidet. Die über 15 % *Cd* enthaltenden Amalgame sind übrigens nicht konstant, sondern verändern sich nach dem Zusammensetzen und streben einem Endwert zu. Nach einer Untersuchung von Kerp und Böttger ist der horizontale Zweig der Kurve bedingt durch eine bestimmte Verbindung von *Cd* und *Hg*; man muss also annehmen, dass der horizontale Teil der Kurve einer gesättigten Lösung dieser Verbindung im überschüssigen Quecksilber entspricht; die Verbindung ist dann als Bodenkörper in Form von Krystallen vorhanden, die sich aus der anfangs homogenen Mischung einige Zeit nach dem Zusammenschmelzen ausscheiden.

Um Elemente mit gleicher E. M. K. zu erhalten, muss man also Amalgame anwenden, die zwischen den bezeichneten Grenzen liegen; dies bedeutet indessen keine Einschränkung, da auch aus rein praktischen Gründen die Zusammensetzung des Amalgams kaum anders gewählt werden würde. Doch hat es sich gezeigt, dass es ratsam ist, bei der oberen Grenze unterhalb 14 % *Cd* zu bleiben, da, wie Herr Cohen fand, Amalgame von 14,3 % *Cd* sich bei 0^0 umwandeln können, so dass manche der mit diesem Amalgam zusammengesetzten Elemente in der Nähe von 0^0 ein unregelmässiges Verhalten zeigen. Da gerade mit diesem 14,3 prozentigen Amalgam, welches schon sehr nahe an der Umbiegungsstelle der Kurve liegt, zufällig die ersten Elemente der Reichsanstalt zusammengesetzt waren, so wurde infolge Verallgemeinerung des bei diesen gefundenen Verhaltens eine weitgehende Diskreditierung dieser vorzüglichen Normalelemente hervorgerufen, die noch nicht ganz geschwunden zu sein scheint. Ich will deshalb hier noch einmal hervorheben, dass sich dieser Uebelstand mit Leichtigkeit vermeiden lässt, wenn z. B. (wie es von Lindeck und mir geschah) Amalgame von 12 oder 13 % *Cd* verwandt werden, bei welchen in keinem einzigen Fall eine Veränderung bei 0^0 gefunden werden konnte. Ausserdem zeigen aber auch die oben erwähnten unregelmässigen Elemente bei etwa 10^0 bereits wieder ein normales Verhalten, so dass sie oberhalb dieser Temperatur unbeschadet als Normale verwendet werden können. Im Interesse der Sache ist diese unnötige Beunruhigung zu bedauern.

Cadmiumsulfat. — In zweiter Linie bedarf das Verhalten des Cadmiumsulfats noch

einer kurzen Besprechung. Das normale Salz hat die Zusammensetzung $CdSO_4$, $^8/_3 H_2O$ und behält diese bis etwa 72°, wo es sich in das Hydrat $CdSO_4$, H_2O umwandelt (siehe Fig. 164, nach Mylius und Funk). Die Löslichkeit ist bei Zimmertemperatur nahe konstant, steigt dann später bis 72° an und fällt von diesem Punkt rapid ab. Nach den Messungen der Herren Kohnstamm und Cohen soll die Löslichkeit bei 15° einen Knick besitzen, doch zeigt die Temperaturkurve des Cadmium-Elements keine analoge Erscheinung. Meiner Ansicht nach liegen die beobachteten Abweichungen innerhalb der Beobachtungsfehler, die bei den immerhin schwierigen Löslichkeitsbestimmungen auftreten können. Wenn wirklich, wie die Beobachter annehmen, bei 15° eine Umwandlung des Salzes stattfände, so müsste man unterhalb dieser Temperatur, analog wie bei dem Clark-Element, zwei ausgesprochene Kurven der E. M. K. erhalten (vergl. Fig. 161); dies ist aber nicht der Fall. Die scheinbare Bestätigung, welche diese Umwandlung des Salzes bei 15° später durch Herrn Barnes erfahren hat, ist faktisch keine Bestätigung, da seine Elemente ebenfalls mit 14,3 prozentigem Amalgam zusammengesetzt waren. Die von ihm beobachteten Unregelmässigkeiten sind daher auf das Amalgam und nicht auf das Cadmiumsulfat zurückzuführen.

Sieht man von den Elementen mit 14,3 prozentigem Amalgam ab, so haben die Messungen in der Reichsanstalt an einer sehr grossen Zahl von Elementen gar keine Unregelmässigkeiten bei 15° ergeben; da die elektrischen Messungen aber wohl die grösste Schärfe zulassen, so ist die behandelte Frage jedenfalls ganz ohne Bedeutung für die Brauchbarkeit der Normalelemente, ebenso wie das Verhalten des erwähnten Amalgams.

Merkurosulfat. — Nicht unerwähnt möchte ich noch lassen, dass das bei den Clarkschen und Westonschen Elementen verwendete Merkurosulfat, je nach seiner Herstellung, ein etwas verschiedenes Verhalten zeigen kann; vielleicht hängt dies damit zusammen, dass infolge verschiedener Korngrösse auch die Löslichkeit verschieden sein kann; Versuche hierüber sind noch im Gange.

Konstanz der Elemente. — Zur Beurteilung der Konstanz der Elemente möge die über mehrere Jahre sich erstreckende Versuchsreihe der Reichsanstalt dienen:

Gew.-Teile $CdSO_4$ auf 100 H_2O — Löslichkeit des Cadmiumsulfats.

Fig. 164.

Verhältniszahlen der Clark- und Cadmium-Elemente.

Datum	Gewicht	Clark 0° / Cadmium 20°	Clark 15° / Cadmium 20°	Beobachter
März 1896	1	1,4227·	1,4066·	Jaeger und Wachsmuth
Jan. 1897	2	277	676	Jaeger und Kahle
Nov. 1897	3	280	660	Jaeger und Kahle
Okt. 1899	3	283	679	Lindeck
Dez. 1900	3	282	667	Jaeger und Lindeck
Gesamtmittel		1,42280	1,40669	

Es wird von Zeit zu Zeit ein grösserer Stamm von Clarkschen und Westonschen Elementen zunächst in sich verglichen und sodann auch das Verhältnis zwischen diesen

beiden Sorten von Elementen bestimmt; aus der zeitlichen Konstanz dieses Verhältnisses kann man einen Rückschluss auf die Konstanz der Elemente selbst ziehen. Wie die Tabelle ergiebt, ist im Laufe der Zeit keine Abweichung eingetreten, welche ein Zehntausendstel überschreitet; innerhalb dieser Grenze kann man also die Elemente als konstant ansehen. Auf diese Weise ist die Konstanz der Spannungseinheit in der Reichsanstalt gewährleistet.

Anwendung der Normalelemente. — Zum Schluss möchte ich noch kurz die Anwendung der Normalelemente in Kombination mit dem Kompensationsapparat besprechen. Es sind mir solche Apparate von Siemens & Halske und von O. Wolff in Berlin freundlichst für diesen Vortrag zur Verfügung gestellt worden, ebenso ein Clarksches Element von O. Wolff und ein Cadmium-Element von der Weston-Comp. in Berlin. Ich spreche den Firmen hierfür an dieser Stelle meinen verbindlichen Dank aus. Die Herren, die sich dafür interessieren, bitte ich nachher die Apparate zu besichtigen, die ich dann näher erläutern werde.

Ueber das Prinzip will ich nur bemerken, dass dasselbe auf dem Poggendorffschen Kompensationsverfahren beruht. Der Schleifdraht ist durch einen Widerstandssatz ersetzt, durch den von einer Hilfsstromquelle ein konstanter, mittels eines Normalelements eingestellter Strom von rundem Betrag gesandt wird, so dass sich aus dem Widerstand, durch den die zu messende Spannung kompensiert wird, ohne weiteres diese Spannung durch Multiplikation mit einer Zehnerpotenz ergiebt. Die Konstanthaltung der Messstromstärke mittels des Normalelements bei einer grösseren Anzahl abzulesender Stellen (meist fünf Stellen) wird durch die Hebel, mit welchen man die Kompensation ausführt, automatisch besorgt. Der Apparat ist also, wie auch der Name Potentiometer ausdrücken soll, in erster Linie ein genauer absoluter Spannungsmesser. Doch kann man mit ihm auch Stromstärken und Widerstände messen, und zwar die ersteren in der Weise, dass man den zu messenden Strom durch einen Widerstand von bekanntem Betrage schickt und die Endspannung des letzteren mit dem Kompensationsapparat bestimmt. Um einen Widerstand zu messen, schaltet man ihn mit einem bekannten Widerstand in denselben Stromkreis und vergleicht die Spannungen an den Enden der beiden Widerstände; die Spannungen stehen dann in demselben Verhältnis wie die Widerstände. Als Galvanometer, welches hier als Nullinstrument dient, benutzt man zweckmässig ein D'Arsonval-Instrument von geringem Widerstand.

Diese Kompensationsapparate mit Normalelement, die auch zur Aichung aller Präzisionsamperemeter und Voltmeter dienen, sollten in keinem Laboratorium fehlen, in dem genauere elektrische Messungen ausgeführt werden.

In dieser Kombination mit dem Potentiometer besteht die Hauptanwendung des Normalelements, das natürlich auch noch manche andere Verwendungsarten zulässt. Was die Normalelemente selbst betrifft, so sind, wie wir gesehen haben, noch manche Fragen zu klären; man darf aber dann auch hoffen, mit den Normalelementen eine noch grössere Genauigkeit zu erzielen, als es jetzt schon der Fall ist, so dass dieselbe dann der bei den Normalwiderständen erreichten Genauigkeit nicht mehr viel nachstehen würde.

Herr Prof. Dr. **R. Luther**-Leipzig:

ÜBER NORMALELEMENTE.

M. H.! Wir haben soeben von Herrn Prof. Jaeger gehört, welche grosse Bedeutung die Normalelemente für die Präzisionsmessungen erlangt haben, und mit einer wie grossen Genauigkeit bestimmte elektromotorische Kräfte mit deren Hilfe reproduziert werden können.

Für den Chemiker drängt sich nun unwillkürlich eine Frage in den Vordergrund: Wie rein müssen die verwendeten Reagentien sein, damit der erforderliche Grad der Reproduzierbarkeit erreicht wird? Diese Frage ist wiederholt aus praktischen Gründen experimentell beantwortet worden, doch lässt sie sich bis zu einem gewissen Grade auch theoretisch beantwortet, wie von mir gelegentlich gezeigt worden ist.

Ich lasse die theoretischen Ueberlegungen hier kurz folgen. Stellen wir uns ein Doppelelement vor, das aus zwei gegeneinander geschal-

teten Clark-Elementen gebildet ist (Fig. 165), von denen das rechte durch irgend einen Zusatz, z. B. Glycerin, verunreinigt ist. Wenn Glycerin einen Einfluss auf die E. K. ausübt, so wird das gesamte Doppelelement eine E. K. haben, im anderen Falle nicht.

Schicken wir jetzt durch das (sehr gross gedachte) Element eine Elektrizitätsmenge von $2\,F$ in der Richtung des Pfeiles durch. Es werden sich dann links 2 Aequivalent Quecksilber lösen, rechts ebensoviel niederschlagen. Es ist also Quecksilber von links nach rechts transportiert worden, wozu keine Arbeit erforderlich ist. Es wird sich ferner links 1 Mol Hg_2SO_4 niederschlagen, rechts auflösen: wieder Transport ohne Arbeitsverbrauch.

Fig. 165.

Ebenso wird ohne Arbeitsbetrag 1 Mol festes Zink von links nach rechts transportiert. Vom Zinksulfat kann man nicht dasselbe sagen, denn durch den Strom wird bloss 1 Mol $ZnSO_4$ von links nach rechts transportiert, nicht die feste Phase $ZnSO_4 + 7$ aq. Um diese zu transportieren, müssen wir noch — etwa durch isotherme Destillation — 7 Mol. Wasser von links nach rechts überdestillieren lassen, was einem gewonnenen Arbeitsbetrage von $7\,RT \ln \frac{p_l}{p_r}$ gleichkommt, wo p_l, resp. p_r die Dampfdrucke des Wassers über dem linken, resp. rechten Element bedeuten.

Jetzt erst haben wir lauter feste, resp. kondensierte Phasen von links nach rechts, resp. umgekehrt transportiert. Jetzt wird auch die gesamte gewonnene Arbeit — die Summe der elektrischen und Destillationsarbeit — gleich Null sein. Ist π der Unterschied der elektromotorischen Kräfte beider Elemente, so ist

$$2\,\pi F + 7\,RT \ln \frac{p_l}{p_r} = 0.$$

Hieraus geht nun hervor, dass der Unterschied der elektromotorischen Kraft reiner und verunreinigter Elemente nur vom Dampfdruckverhältnis abhängt, und zwar so, dass das Element mit höherem Dampfdruck auch die grössere E. K. hat. Diese Formel habe ich nun zunächst auch quantitativ geprüft, und zwar an demselben Fall, den ich oben als Beispiel gewählt hatte: an einem mit etwa 50 Volumprozent Glycerin verunreinigten Clark-Element. Der Unterschied der elektromotorischen Kräfte wurde bei 25° zu 0,00744 Volt gefunden, woraus sich das Dampfdruckverhältnis zu 1 : 1,09, berechnet, während Herr Morse auf meine Bitte dieses Verhältnis direkt mass und gleich 1 : 1,10 fand.

Wie aus der ganzen Ableitung hervorgeht, ist die einzige Bedingung für die Gültigkeit der obigen Beziehung die, dass noch festes Hydrat am Boden liegt, unabhängig davon, ob durch den Zusatz z. B. ein Doppelsalz gebildet wird.

Ein solcher Fall wurde ebenfalls experimentell geprüft: Zu einem Cadmiumelement wurde eine bestimmte Menge Natriumnitrat hinzugefügt, wodurch zum Teil ein Doppelsalz: Natrium-Cadmiumsulfat ausfällt. Die E. K. sank hierdurch um 0,0060 Volt, woraus sich $\frac{p_1}{p_2} = 1{,}20$ berechnet, während Herr Hindmarsh direkt 1,20 fand.

Die Theorie ist also bestätigt, und es fragt sich, ob man von ihr praktische Anwendungen machen kann. Zunächst könnte man z. B. versuchen, den Glycerinzusatz im obigen Beispiel so weit zu erhöhen, dass der Dampfdruck der Lösung bis zum Dampfdruck des Systems: Zinksulfat Heptahydrat — Hexahydrat sinkt. Weitere Zusätze würden dann den Dampfdruck und die E. K. nicht ändern können, solange beide Hydrate am Boden liegen. Doch scheinen derartige Elemente aus praktischen Gründen nicht bequem zu sein. Dagegen sind sie in theoretischer Hinsicht interessant, ebenso, wie zwei neue Typen von Umwandlungselementen, die sich auf Grund der besprochenen Ueberlegungen konstruieren lassen, und die dadurch bemerkenswert sind, dass der feste

Stoff, welcher die Umwandlung erleidet, elektromotorisch überhaupt nicht am stromliefernden Vorgang beteiligt ist[1]). Es gehören indes diese Sachen nicht mehr ganz in den Rahmen des Vortrages, wohl aber eine andere praktische Konsequenz, die sich aus der entwickelten Gleichung ziehen lässt.

Ist nämlich der dem Zinksulfat des Clark-Elements entsprechende Bodenkörper krystallwasserfrei, so ist der Koëffizient vor dem zweiten Gliede der Gleichung O, d. h. auch das erste Glied muss O sein. Mit anderen Worten, die E.K. von Elementen mit gesättigten Lösungen krystallwasserfreier Bodenkörper muss vollkommen unabhängig von „Verunreinigungen", d. h. vom Lösungsmittel sein — ein Satz, der zuerst von Bucherer ausgesprochen ist.

Ein solches Element wäre z. B. folgendes:

$$Tl,\ TlCl,\ HgCl,\ Hg.$$

Diese Kombination leidet aber praktisch an dem Uebelstande, dass die gesättigte Thallochlorid-Lösung sehr verdünnt ist, was verschiedene Unzuträglichkeiten im Gefolge hat. Wir können aber nach obigem, ohne die E.K. zu ändern, beliebige Zusätze machen und werden aus praktischen Gründen am zweckmässigsten ein lösliches Chlorid zusetzen. Wir gelangen also schliesslich zum Typus:

$$Tl, TlCl, \left\{\begin{array}{c}\text{beliebiges Chlorid, in be-}\\ \text{liebiger Konzentration und}\\ \text{beliebigem Lösungsmittel}\end{array}\right\} HgCl, Hg.$$

Es handelt sich also um zwei gegeneinandergeschaltete Elektroden zweiter Art nach Nernst. Derselbe hat bereits darauf hingewiesen, dass die E.K. derartiger Elemente unabhängig von Kation und Konzentration der Zwischenelektrolyten sein müsste.

Aehnliche Elemente, aber ohne Zusatz eines leichtlöslichen Chlorids, sind bereits von Mac Intosh als Normalelemente vorgeschlagen worden, doch hat er sie nicht praktisch gefunden, da er von der theoretischen Berechtigung, beliebig konzentrierte Chloridlösungen als Elektrolyt zu verwenden, keinen Gebrauch machte. In unserem Laboratorium ist Herr von Babinski mit der Untersuchung derartiger Elemente beschäftigt und hat bereits eine Reihe für praktische Zwecke sehr brauchbarer Kombinationen gefunden. Besonders günstig erwiesen sich als feste Bodenkörper die Haloïde und Sulfate des Thalliums, Bleies und Quecksilbers. Die Elemente haben übrigens auch einen sehr kleinen Temperaturkoëffizienten, was aus den von Nernst und Bodländer gemachten Betrachtungen über die Bildungsenergie schwerlöslicher Salze vorauszusehen war.

Zum Schluss möchte ich noch ein paar theoretische Bemerkungen machen. Zunächst scheinen die vorgeschlagenen Normalelemente einen Verstoss gegen das Phasengesetz zu involvieren, da trotz der Anwesenheit beliebig vieler Stoffe die E. K. doch konstant bleibt. Nun klärt sich leicht dieser scheinbare Widerspruch durch die Ueberlegung auf, dass die Zusammensetzung, resp. die freie Energie fester Phasen praktisch konstant und unabhängig von der Beschaffenheit der angrenzenden Phasen ist. Theoretisch wird ja natürlich jeder Zusatz auch eine entsprechende, wenn auch unmessbar kleine Aenderung der E. K. im Gefolge haben.

Noch auf eine andere theoretische Folgerung möchte ich aufmerksam machen. Man kann bekanntlich die Konzentrationsfunktion der E. K. von Einzelelektroden zweiter Art aus der bekannten Nernstschen Formel und dem van't Hoff-Nernstschen Prinzip der Löslichkeitsbeeinflussung durch gleichnamige Ionen ableiten, wie das von Ostwald, resp. Goodwin gemacht worden ist. Für die gesamte elektromotorische Kraft eines aus zwei Elektroden zweiter Art bestehenden Elementes ergiebt diese Art Rechnung dasselbe, wie die rein ergetischen Ueberlegungen, nämlich: Unabhängigkeit von dem Kation und von der Konzentration des gelösten Elektrolyten. Berücksichtigt man nun, dass die Gasgesetze sicher nicht streng gültig sind, und dass die energetische Behandlung sogar eine Thatsache mehr ergiebt: Unabhängigkeit von Zusätzen, d. h. vom Lösungsmittel, so folgt daraus, dass bei gesättigten Lösungen alle auf spezifischen Einflüssen des Lösungsmittels beruhenden Abweichungen von

1) Es sind folgende zwei Typen gemeint: 1. Element vom Typus des Clarkschen, zu dem indifferenter, fester, in Wasser löslicher Fremdstoff im Ueberschuss zugesetzt ist. 2. Element vom Typus des Clarkschen, dessen Lösung mit einer gesättigten, überschüssigen Fremdstoff enthaltenden, z. B. amylalkoholischen Lösung, des Fremdstoffes im Gleichgewicht steht. In beiden Fällen muss der Temperaturkoëffizient der E. K. beim Umwandlungspunkt des festen Fremdstoffes unstetig werden.

den Gasgesetzen im Endresultat sich gerade herausheben müssen.

Man kann diesen Gedanken weiter verfolgen: Man gelangt[1]) dann sehr leicht zu allerhand Beziehungen, wie z. B. der folgenden:

$$\frac{L_{HgCl} : L_{TlCl} : L_{AgCl} : L_{CuCl} \ldots}{L_{HgBr} : L_{TlBr} : L_{AgBr} : L_{CuBr}} = \text{konst., d. h.}$$

unabhängig vom Lösungsmittel. Mit L ist das sogen. „Löslichkeitsprodukt" bezeichnet. Man kann den Sinn dieser Gleichung am besten erkennen, wenn man fingierte Zahlen für die verschiedenen L's einsetzt, doch will ich darauf nicht näher eingehen, sondern nur erwähnen, dass man noch weiter gehen kann: Durch eine, meines Erachtens berechtigte Extrapolation von theoretisch abgeleiteten und experimentell bestätigten Gleichungen[2]), kann man mit einiger Wahrscheinlichkeit schliessen, dass sowohl der Nenner, wie der Zähler der linken Seite der obigen Gleichung jeder für sich unabhängig von dem Lösungsmittel ist, d. h. dass das Verhältnis der Lösungsprodukte verschiedener schwerlöslicher Salze unabhängig vom Lösungsmittel oder in allen Lösungsmitteln dasselbe ist.

1) Nach Nernst lässt sich die E. K. des Elementes durch die Formel

$$RT \ln \frac{[Tl] Hg^{\cdot}}{Tl^{\cdot} [Hg]}$$

ausdrücken, wo $Tl^{\cdot}$, $Hg^{\cdot}$ die Konzentrationen des Thallo-, resp. Mercuroions sind, $[Tl]$ und $[Hg]$ die „Lösungstensionen" der Metalle. Ferner ist $Tl^{\cdot} \cdot Cl' = L_{TlCl}$, $Hg^{\cdot} \cdot Cl' = L_{HgCl}$, wo mit L die „Löslichkeitsprodukte" bezeichnet sind. Folglich ist

$$\pi = RT \ln \frac{[Tl]}{L_{TlCl}} - \frac{L_{HgCl}}{[Hg]}$$

und dieses unabhängig vom Lösungsmittel. Bildet man eine ähnliche Gleichung für Bromüre und subtrahiert, so fallen $[Tl]$ und $[Hg]$ heraus, und man erhält

$$\frac{L_{HgCl}}{L_{HgBr}} : \frac{L_{TlCl}}{L_{TlBr}} = \text{konst.},$$

welche Beziehung sich ohne weiteres verallgemeinern lässt.

2) In einer früheren Arbeit leitete ich die Beziehung ab, dass die E. K. an der Berührungsstelle zweier im Verteilungs-Gleichgewicht stehender Lösungen desselben Elektrolyten in zwei verschiedenen Lösungsmitteln unabhängig von der Konzentration sein müsse. Diese Folgerung wurde durch den Versuch bestätigt. Wenn nun diese Unabhängigkeit von Konzentration auch für unendlich verdünnte Lösungen, d. h. die reinen Lösungsmittel gilt, so muss, wie ich jetzt glaube, die E. K. nur von der Natur der Lösungsmittel abhängen und unabhängig von der des sich verteilenden Elektrolyten sein. Auch dieser Schluss wurde rein experimentell in der obigen Arbeit gefunden. Führt man nun diese Beziehung in die dort entwickelten Gleichungen ein, so ergeben sich u. a. folgende Resultate: Das Verhältnis der Lösungstensionen verschiedener Metalle ist unabhängig vom Lösungsmittel, oder das Teilungsverhältnis sämtlicher, z. B. einwertiger Kationen zwischen zwei Lösungsmitteln ist gleich (aber im allgemeinen verschieden von dem konstanten Teilungsverhältnis sämtlicher einwertiger Anionen). Die verschiedenen Lösungsmittel haben also ein verschiedenes „Lösevermögen" für positiv, resp. negativ geladene Stoffe.

Setzt man die eben entwickelte Beziehung $\frac{[Tl]}{[Hg]}$ = konst. in die in Note 1 gegebene Gleichung

$$\frac{[Tl]}{L_{TlCl}} \cdot \frac{L_{HgCl}}{[Hg]} = \text{konst.}$$

ein, so erhält man die im Text gegebene Beziehung $L_{HgCl} : L_{TlCl} \ldots$ = konst. (unabhängig vom Lösungsmittel).

Diskussion.

Auf Vorschlag des Vorsitzenden wird die Diskussion über Normalelemente auf den folgenden Tag verschoben, da noch ein Vortrag von Herrn Cohen-Amsterdam für dieses Thema vorgesehen ist.

Vorsitzender: Ich bitte Herrn Professor Küster, das Wort zu ergreifen.

Herr Prof. Dr. **F. W. Küster**-Clausthal:

ÜBER DAS ELEKTROCHEMISCHE VERHALTEN DES SCHWEFELS.

Nach Versuchen des Herrn Dr. Woldemar Hommel[1]).

Vor einigen Jahren hatte ich bei der Elektrolyse von Polysulfidlösungen beobachtet, dass die mit der Zersetzungszelle in üblicher Weise verbundenen Volt- und Ampèremeter merkwürdige, periodisch regelmässig wiederkehrende Schwankungen der Stromstärke und der Klemmspannung anzeigten. Der Verlauf dieser Schwankungen ergab nun eine überraschende Aehnlichkeit mit den Schwankungen der Lösungsgeschwindigkeit

1) Die Arbeit wird ausführlich in der „Zeitschrift für anorganische Chemie" erscheinen.

des „schwingenden" Chroms in Säuren, über welche W. Ostwald auf der Münchener Naturforscher-Versammlung so interessante Mitteilungen machte. Trotz eifrigster und scharfsinnigster Bearbeitung hat das „schwingende" Chrom sich sein Geheimnis noch nicht entreissen lassen, es schien deshalb von doppeltem Interesse, der schwingenden Sulfidlösung etwas mehr Aufmerksamkeit zu schenken, zumal bei letzterer der Grund der Stromschwächungen klar zu Tage lag: ein periodisch auftretender und wieder verschwindender Ueberzug von Schwefel auf der Anode. Ganz analog konnte das sich unter Wasserstoffentwicklung in Säuren lösende Chrom periodisch von Wasserstoffschichten eingeschlossen werden, die den Zutritt der Säure erschweren, von Zeit zu Zeit aber durch Zerreissen zu getrennten, sich rasch ablösenden Blasen der Säure wieder ausgedehnteren Zutritt gestatten. Wenn die Gründe für das Schwingen des Chroms und der Sulfidlösung wirklich so ganz analoge waren, so musste auch der Verlauf der Perioden selbst grosse Aehnlichkeit aufweisen. Ich habe deshalb durch K. Koelichen die Stromstärken bei der Sulfidelektrolyse mit Hilfe eines zweckmässig abgeänderten Ostwaldschen selbstthätigen Registrierapparates graphisch darstellen lassen, und es haben sich hierbei Kurven ergeben[1]), die in der That den Chromlösungskurven zum Verwechseln ähnlich sehen[2]). Es liess sich nun zeigen, dass der Grund des Phänomens bei der Elektrolyse der Sulfidlösung in der That einzig und allein der veränderte Widerstand an der Anode war, indem der Schwefelüberzug isolierend wirkte. Wenn sich nun auch dieser ursächliche Zusammenhang zwischen Stromschwächung und Schwefelabscheidung mit Sicherheit nachweisen liess, so war und blieb doch die periodische Abscheidung des Schwefels mit abwechselnder Wiederauflösung etwas sehr Rätselhaftes. Denn es lässt sich zunächst gar nicht einsehen, warum der Vorgang periodisch erfolgt, man müsste vielmehr annehmen, dass sich ein stationärer Zustand ausbildet, indem sich zwischen Abscheidungs- und Auflösungsgeschwindigkeit ein Gleichgewicht herstellt Die Periodizität des Vorganges hat deshalb in hohem Grade das Interesse der Fachgenossen wachgerufen[1]), so dass es lohnend erscheint, ihrem Grunde sorgfältig nachzuspüren. Es ist deshalb die Auflösung von Schwefel in Sulfiden ebenso eingehend und sorsfältig von den verschiedensten Gesichtspunkten aus zu studieren, wie die Abscheidung auf elektrolytischem Wege. Was man bisher über diese Vorgänge weiss, ist äusserst wenig, es beschränkt sich fast nur auf die Angaben, wieviel Schwefel sich überhaupt in Sulfidlösungen noch weiter zu lösen vermag, und selbst diese Angaben erscheinen nicht alle so ganz zuverlässig. Deshalb wurden in den letzten Semestern im chemischen Institut der Bergakademie zu Clausthal Untersuchungen über die Auflösung von Schwefel in Sulfiden und Polysulfiden von verschiedenen Gesichtspunkten aus in Angriff genommen, und zwar untersuchte Herr Dr. Carol Koelichen die Geschwindigkeit der Auflösung, Herr Eduard Heberlein die Menge des gelösten Schwefels, die Hydrolyse der verschiedensten Lösungen und anderes, während Herrn Leslie Jonas und Herrn Dr. W. Hommel die Bearbeitung der Sulfid- und Polysulfidlösungen von elektrochemischem Standpunkte aus übertragen wurde. In folgendem will ich nun ganz kurz über die von Herrn Dr. Hommel erhaltenen Resultate berichten.

Für die Geschwindigkeit, mit welcher sich Schwefel in Schwefelnatrium-Lösung auflöst, wird ausser anderen Faktoren auch die Menge des Schwefels bestimmend sein, welcher in der Lösung schon vorhanden ist; denn die Geschwindigkeit eines jeden Vorganges ist im allgemeinen proportional seinem Abstande von der Gleichgewichtslage[2]). Nun ist aber der vom Schwefelnatrium aufgenommene Schwefel in der Lösung in sehr verschiedenen Zuständen vorhanden, zum weitaus überwiegenden Anteile zweifelsohne an die Schwefelionen addiert als Bestandteil der komplexen Anionen S_2'', S_3'', S_4'' und S_5''; in kleiner Menge sicher auch als „freier" Schwefel S_x, worin das x gleich 2 zu setzen ist, da der „freie" Schwefel infolge der ausserordentlich grossen Verdünnung prak-

1) Zeitschr. f. Elektrochemie 7, 631.

2) Zeitschr. f. physik. Chemie 35, 33—76 und 204—256; vergl. besonders Fig. 9 auf Seite 235.

1) Vergl. Zeitschr. f. Elektrochemie 7, 633—635.

2) Vergl. W. Ostwald: „Grundlinien", S. 130.

tisch vollständig in die kleinsten Molekeln zerfallen ist. Direkt ausschlaggebend für die Geschwindigkeit, mit welcher der Schwefel von der Schwefelnatrium-Lösung aufgenommen wird, kann nur der gelöste, noch nicht durch weitere Umsetzung (Polysulfidbildung) veränderte Schwefel, der „freie" Schwefel sein, über dessen Konzentration sich aber zunächst nichts aussagen lässt. Man wird aber wenigstens über das Verhältnis dieser Konzentrationen in den verschiedenen Lösungen etwas erfahren aus dem Potential, das eine Platinelektrode in den fraglichen Lösungen annimmt, denn es ist schon mehrfach nachgewiesen worden[1]), dass auch auf Metalloïde die Nernstsche Gleichung:

$$\pi = \frac{RT}{n} \ln \frac{P}{p}$$

anwendbar ist.

In dieser Gleichung bedeutet, wie üblich, π das Potential, R die Gaskonstante, T die Temperatur in absoluter Zählung, n die Wertigkeit des Ions, hier beim Schwefel gleich zwei, P den Lösungsdruck des Schwefels und p den osmotischen Druck der Schwefelionen. P und p sind unbekannt; denn P ist zwar der Konzentration des freien Schwefels S_2 proportional, diese kennen wir aber nicht, und auch p ist nicht genügend sicher bekannt, da infolge sehr weit gehender Hydrolyse relativ grosse Unsicherheit der Kenntnis des unveränderten und normalionisierten Schwefelnatriums in der Lösung besteht. Nichtsdestoweniger können wir uns Gewissheit über die relativen Grössen von P in den verschiedensten Lösungen verschaffen, und nur auf relative Grössen kommt es uns an, da ja, wie schon oben hervorgehoben, nur der relative Abstand der P-Werte in den verschiedenen Lösungen vom Maximal-P-Werte für die Geschwindigkeit des Lösungsvorganges ausschlaggebend ist. Die Grundlage für die Herleitungen sollen uns die Potentiale liefern, die Platin- und Silberelektroden in verschieden konzentrierten, mit verschiedenen Mengen Schwefel versetzten und auch sonst variierten Lösungen von Schwefelnatrium annehmen. Ueber diese Potentiale soll deshalb zunächst Mitteilung gemacht werden.

Am einfachsten liegen die Verhältnisse bei den Lösungen, welche für Schwefel gesättigt sind, denn sie sind ja in Bezug auf den „freien" Schwefel alle gleich konzentriert, mit Ausnahme vielleicht der konzentriertesten, welche für „freien" Schwefel ein etwas anderes Lösungsverhältnis haben könnten, indem ein so grosser Gehalt an Natriumpolysulfid schon eine nicht zu vernachlässigende Aenderung des Mediums bedeutet. Da die Lösungen für „freien" Schwefel gesättigt sind, so ist in ihnen allen der Ionisationsdruck des Schwefels gleich, das P in der Nernstschen Formel konstant. Die Potentiale geben demnach Aufschluss über die relativen Grössen von p.

Platinelektroden in mit Schwefel gesättigten Lösungen von Schwefelnatrium verschiedener Konzentration zeigten gegen die Normalelektrode folgende Spannungen:

Nr.	Normalität des Na_2S_x	Wert des x in Na_2S_x	π mV	Differenz mV	Differenz berechnet mV
1	4	• 4,47	621,1	12,4	
2	2	4,67	608,7	8,7	
3	1	4,84	600,0	8,4	7,1
4	1/2	4,98	591,6	8,0	7,7
5	1/4	5,12	583,6	7,8	8,0
6	1/8	5,22	575,8	7,5	8,2
7	1/16	5,24	568,3	8,0	8,5
8	1/32	5,20	560,3	8,0	8,5
9	1/64	5,04	552,3	11,2	8,5
10	1/128	4,45	541,1		

Aus der weitgehenden Uebereinstimmung zwischen den in bekannter Weise berechneten und gefundenen Zahlen folgt, dass auch bei der Schwefelelektrode die herrschenden Verhältnisse durch die Nernstsche Formel ihren richtigen Ausdruck finden.

Die folgende Tabelle giebt die Potentiale, die eine Silberelektrode in mit Schwefel gesättigten Schwefelnatrium-Lösungen verschiedener Konzentration annimmt. Die Potentiale der Platinelektrode sind zum Vergleich danebengestellt.

Bei der Messung der Werte für die Silberelektroden, die zum Teil Herr Leslie Jonas ebenfalls im Clausthaler Laboratorium ausgeführt hat, konnte nicht dieselbe zeitraubende Sorgfalt und häufige Wiederholung der Einzelversuche durchgeführt werden, wie bei der Ermittlung der Werte für die Platinelektroden. Die Zahlen sind deshalb hier weniger zuverlässig, namentlich die der verdünnten Lösungen, die gegen

---

1) Siehe z. B. F. Crotogino: „Studien über Oxydationspotentiale", Dissertation, Giessen 1900.

1	2	3	4	5	6	7		8
Nr.	Normalität des $Na_2 S_x$	Wert des x in $Na_2 S_x$	π der Silberelektrode m V	Differenzen	π der Platinelektrode m V	Differenzen Silber	Platin	π für Silber berechn. m V
1	4	4,47	792,4	16,5	621,1	171,3		790,2
2	2	4,67	775,9	5,9	608,7	167,2		777,8
3	1	4,84	770,0	9,1	600,0	170,0		769,1
4	1/2	4,98	760,9	10,3	591,6	169,3		760,7
5	1/4	5,12	750,6	11,6	583,6	167		742,7
6	1/8	5,22	ca. 739	—1	575,8	163		744,9
7	1/16	5,24	„ 740	8	568,3	172		737,4
8	1/32	5,20	„ 732	1	560,3	172		729,4
9	1/64	5,04	„ 731	30	552,3	179		721,4
10	1/128	4,45	„ 701		541,1	160		710,2

allerhand Einflüsse viel empfindlicher sind, als die konzentrierten. Die geringere Zuverlässigkeit der Zahlen, namentlich bei den verdünnten Lösungen, zeigt sich denn auch sehr deutlich in der Unregelmässigkeit der Differenzen. Dass aber das Potential der Silberelektrode in der That dem der Platinelektrode parallel läuft, zeigt die 7. Spalte, in welcher das Potential Silber-Platin eingetragen ist. Die Werte schwanken mit verhältnismässig nicht grossen Abweichungen um den Mittelwert 169,1. In der 8. Spalte sind die Werte eingetragen, welche sich für die Silberelektrode berechnen, wenn man zum Werte für die Platinelektrode die Durchschnittsdifferenz 169,1 addiert. Mit Ausnahme der beiden letzten, ganz unsicheren Werte, weichen die für Silber gefundenen von den berechneten nicht stark und unregelmässig ab, so dass der Parallelismus der Silber- und der Platinwerte in der That nachgewiesen ist.

Weiterhin wurden nun auch die Potentiale von Platin- und Silberelektroden in Sulfidlösungen gemessen, die für Schwefel nicht gesättigt waren. Die Potentiale in diesen Lösungen zeigten z. B. grosse Veränderlichkeit, und zwar um so mehr, je weniger über die Zusammensetzung $Na_2 S$ überschiessender Schwefel vorhanden war. Die grösste Veränderlichkeit zeigt demnach die reine Monosulfidlösung $Na_2 S$ selbst. Es ist dies zu vergleichen mit dem Verhalten der Wasserstoff- und Sauerstoffelektrode in den „neutralen" Lösungen. Diese sind eben gerade so wenig für Wasserstoff- und Hydroxylionen definiert, wie die „reine" Monosulfidlösung für freien Schwefel. In folgender Uebersicht sind die Potentiale der Platin- und Silberelektrode in normalen $Na_2 S_x$-Lösungen zusammengestellt.

1	2	3	4	5	6	7
Nr.	Wert des x in $Na_2 S_x$	π der Silberelektrode	Differenz	π der Platinelektrode	Differenz	π Silber minus π Platin
1	1	920	11	799	12	121
2	1,25	909	14	787	21	122
3	1,5	895	2	766	16	129
4	2	893	20	750	19,5	143
5	3	873	50	730,5	53,2	142,5
6	4	823	53	677,3	77,3	145,7
7	4,84	770		600,0		170,0

Die Zahlen sollen nur als vorläufige gelten, sie genügen jedenfalls für eine erste Orientierung, zumal für das Verhältnis der Platin- zur Silberelektrode. Da beide Elektroden immer zugleich in denselben Lösungen stehend gemessen wurden, so dürften die Differenzen π Silber minus π Platin als ziemlich zuverlässig gelten, zumal fast immer die oft beobachteten Schwankungen an beiden Elektroden zugleich und parallel verlaufend auftraten.

Diskussion.

Herr Cohen-Amsterdam: Ich erlaube mir, zu dem Vortrage des Herrn Vorredners zu bemerken, dass ich vor einiger Zeit mit Herrn Dr. Ringer eine Beobachtung gemacht habe, die Sie vielleicht interessieren wird. Vielleicht hat er auch Gelegenheit, derartige Untersuchungen fortzusetzen; vielleicht ist die Sache auch bekannt. Wenn man Wismut in eine salpetersaure Lösung bringt und elektrolysiert diese Lösung, so sieht man sehr starke Schwankungen auftreten, sowohl am Voltmeter, wie am Ampèremeter. Ist Ihnen das vielleicht bekannt?

Herr Küster-Clausthal: Ja, in meinem Laboratorium sind noch von Herrn Dr. von Steinwehr und anderen eine grosse Anzahl von solchen Beobachtungen gemacht worden, und da haben wir nachher in der Litteratur gefunden, dass das meiste von dem, was wir da gefunden haben, schon längst bekannt ist, dass zum Teil schon sehr alte, derartige Beobachtungen vorliegen von vor 50 Jahren. Es ist schon sehr viel darüber bekannt, aber es ist in der alten Litteratur verstreut, und uns war das unbekannt; namentlich hat Schoenbein schon viele solche Beobachtungen gemacht. Unter gewissen Umständen sieht man an Quecksilberelektroden wunderschön, wie die blanke Oberfläche allmählich verschwindet. Dann huscht plötzlich

ein Lichtschein darüber, und es giebt gleichzeitig an Strom- und Spannungsmesser eine Schwankung, genau so, wie bei der Elektrolyse der Schwefelverbindungen.

Herr Foerster-Dresden: Die Beobachtung, welche eben Herr Kollege Cohen erwähnte, sind bezüglich der analytischen Bestimmung des Kupfers mir auch wohl bekannt in stark salpetersaurer Lösung. Ich habe mir die Vorstellung gebildet, dass es sich dabei um Reduktion der Salpetersäure zum Ammoniak handelt. Die Erscheinungen treten besonders auf bei hohen Stromdichten; es bildet sich dann eine konzentrierte Lösung von Ammoniak um die Kathode, welche plötzlich, indem sich Wasserstoff entwickelt, durchbrochen wird, während die Stromstärke steigt und die Spannung sinkt. Dann beginnt der Stromrückgang und Spannungsanstieg von neuem, und man kann die Schwankungen, so oft man will, sich wiederholen sehen.

Herr Küster-Clausthal: Ich möchte hinzufügen, dass man das auch unter Umständen hören kann, gar nicht zu sehen braucht. Wenn man eine mit Chlorsilber formierte Silberelektrode reduziert, dann beobachtet man anfangs keine Wasserstoff-Entwicklung, nachdem das Chlorsilber vollkommen reduziert ist, und dann auf einmal tritt Wasserstoff auf mit solcher Plötzlichkeit, dass es förmliche kleine Explosionen sind, man hört es direkt knistern, dann giebt es am Ampèremeter und Voltmeter einen Ausschlag. Also das sind Uebersättigungserscheinungen. Ich glaube, das ist alles auf dieselbe Ursache zurückzuführen.

Herr **K. Kellner**-Hallein:

ÜBER DAS VERHALTEN VON BROM GEGEN ENTLADUNGEN HOCHGESPANNTER ELEKTRISCHER STRÖME.

Ich will hier in Kürze über das Verhalten von Brom gegen Entladungen hochgespannter elektrischer Ströme berichten.

Die theoretischen Erwägungen, die mich veranlasst haben, solche Versuche anzustellen, werde ich gelegentlich in unserer Zeitschrift für Elektrochemie veröffentlichen und mich heute nur darauf beschränken, Ihnen die praktischen Resultate dieser Versuche vorzulegen.

Wie Ihnen bekannt sein dürfte, habe ich vor beiläufig 8 Jahren gefunden, dass reines, trockenes Chlorgas beim Durchleiten hochgespannter elektrischer Ströme Eigenschaften annimmt, welche dem gewöhnlichen Chlorgas nicht zukommen. Es bildet z. B. auch im Dunkeln die Chloressigsäuren, welche gewöhnliches Chlorgas nur unter der Einwirkung des direkten Sonnenlichtes liefert, u. s. w.

Meine angestrengten Berufsarbeiten und die damit verbundenen zahlreichen und weiten Reisen haben es mir bis heute unmöglich gemacht, die Resultate meiner diesbezüglichen Versuche mit Chlor so ausführlich zu veröffentlichen, als ich dies gewünscht hätte.

Der Gegenstand hat mich aber derart interessiert, dass ich die wenigen freien Minuten, die mir beschieden sind, zu Hilfe nahm, um ähnliche Versuche auch mit anderen Körpern durchzuführen.

Bis jetzt habe ich Brom, Jod und Schwefel in Arbeit genommen und freue mich nun, Ihnen über das Brom zu referieren.

Das zu den Versuchen verwendete Brom wurde als „chemisch rein" von Merck bezogen, nach Pierre weiter gereinigt, hierauf einer fraktionierten Destillation unterworfen und nur das bei der mittleren Fraktion übergegangene Destillat zu den Versuchen verwendet.

Die getrockneten Dämpfe dieses Körpers wurden in Glasgefäsen kondensiert, welche nach Art der Siemensschen Ozonrohre doppelwandig und aus bleifreiem Glas angefertigt worden sind. Dieselben hatten entweder die Form I oder II (Fig. 166).

Die seitlichen Röhrchen *a*, bezw. *a'* wurden mit den Röhrchen des den getrockneten Bromdampf liefernden Apparates verschmolzen, während *b*, bezw. *b'* mit einer Luftpumpe in Verbindung standen.

Beide Leitungen konnten durch Glashähne, welche sowohl am Destillierkolben, als auch an

der Vakuumleitung angebracht waren, dicht abgeschlossen werden.

Alle Gefässe wurden vor dem Gebrauche sorgfältig mit Alkohol und Aether gewaschen, getrocknet und in Exsikkatoren abgekühlt und aufbewahrt.

Sämtliche Verbindungsstellen waren aus Glas, so dass Kautschuk oder andere Körper vollständig vermieden waren und das Brom thatsächlich nur mit Glas in Berührung kam.

Sobald eine gewisse Menge Brom in den Zwischenraum der zur Vornahme des Versuches dienenden Gefässe, welche ich im folgenden der Kürze halber Ozonrohre nennen will, destilliert war, wurde der Hahn am Destillierkolben geschlossen, der an der Luftpumpenleitung sitzende geöffnet und evakuiert, während die Ozon-

I II

b a b¹ a¹

Fig. 166.

röhren samt dem darin enthaltenen Brom erhitzt wurden.

War alles verdampft und von der Luftpumpe abgesaugt, so wurde der zu letzterer führende Hahn geschlossen und nach Oeffnen des Hahnes am Destillierkolben wieder frisches Brom in die Ozonröhren destilliert.

Diese Operation wurde einige Male wiederholt, so dass jede Spur von Luft aus den Ozonröhren entfernt, d. h. durch Bromdampf ersetzt wurde.

Sodann wurden die beiden Röhrchen *a*, bezw. *a'* und *b*, bezw. *b'* abgeschmolzen und die Ozonröhren in Gefässe gesetzt, welche schwach angesäuertes Wasser enthielten; ebenso wurde der Innenraum der Ozonröhren mit solchem Wasser gefüllt.

Dieses Wasser bildet sozusagen die innere und äussere Belegung der Ozonröhren und wurde mit den Zuleitungsdrähten der Stromquelle, welche in dasselbe eintauchen, verbunden, nachdem es vorher mit Paraffinöl überschichtet wurde.

Als Stromquelle benutzte ich Wechselströme von 7 bis 14 Amp. und beiläufig 50 Volt mit einer Frequenz von 45 bis 50 Phasen.

Dieser wurde durch eine Teslasche Induktionsspule auf beiläufig 12000 bis 14000 Volt und mittels eines weiteren Teslaschen Oeltransformators, auf 250000 bis 300000 Volt gespannt.

Schon meine theoretischen Voraussetzungen haben ergeben, dass eine gewisse Frequenz erforderlich ist, damit die Substanz „anspricht"; die Versuche haben dies bestätigt. Darüber werde ich der Kürze wegen in meiner theoretischen Abhandlung das Nähere berichten.

Nach einigen Stunden, unter gewissen Bedingungen aber erst nach einigen Tagen, bildet sich ein Beleg von schwefelgelber Farbe, der sich an manchen Formen der Ozonröhren, besonders an horizontalen, wie Eisblumen anlegt, sich aber immer als aus kleinen Krystallen bestehend erwies.

Bei einigen Rohren, welche nur eine ganz geringe Menge (einige Tropfen) Brom enthielten, war dieses nach einiger Zeit vollständig verschwunden, bezw. total in die Form dieser Kryställchen übergeführt worden. Solche habe ich der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien übergeben. Hier zeige ich Ihnen ebenfalls ähnliche Rohre, in welchen sich bereits die Wände mit diesen gelben Kryställchen bedeckt haben.

Ich hätte noch gern gewartet, bis ich grössere Mengen dieses Körpers dargestellt und untersucht hätte, wenn mich nicht die Gelegenheit, Sie, hochverehrte Anwesende, heute hier versammelt zu sehen, veranlasst hätte, das vorzulegen, was ich bis heute besitze, weil ich mir denke, dass es vielleicht für Sie einiges Interesse habe, und weil viele unter Ihnen derartigen Versuchen mehr Zeit widmen können, als ich.

Um mich zu vergewissern, dass nicht etwa trotz aller Vorsichtsmaassregeln dennoch Fremdkörper in das Brom gelangt sein könnten, die bei diesen Erscheinungen mitgewirkt, habe ich folgende Anordnung getroffen (Fig. 167).

Die zwei Ozonrohre *A* und *B* sind durch das Röhrchen *r* derart verbunden, dass ihre,

das Brom enthaltenden Zwischenräume kommunizieren.

Gleichzeitig ist es durch die skizzierte einfache Vorrichtung möglich, das Brom während der elektrischen Entladung von dem einen Ozonrohr in das andere destillieren zu können.

Fig. 167.

Hierbei hat sich folgendes ergeben:

Nach der ersten Destillation, welche während der fortgesetzten elektrischen Entladung ausgeführt wurde, bildete sich in der Glasröhre kein Rückstand, so dass das Glas sich vollständig blank zeigte.

Nach einigen Destillationen jedoch begann ein Rückstand in Form eines gelben Häutchens aufzutreten, der sich nach und nach so vermehrte, dass dadurch deutlich erwiesen war, dass die Bildung dieses festen Körpers erst durch die elektrischen Entladungen erfolgt ist, und dass, wie es sich bei der Untersuchung gezeigt hat, dieser Rückstand aus den kleinen Kryställchen besteht, welche durch das kondensierte Brom von der Glaswand nach abwärts gewaschen wurden, als die betreffenden Röhren gekühlt waren und gleichsam als Vorlage funktionierten.

Vom Glase kann diese Verbindung auch nicht herrühren, denn wenn dasselbe auch nicht bleifrei gewesen wäre, so hätte sich höchstens Bleibromid oder Siliciumbromid u. s. w. bilden können, kurz Körper, deren chemisches Verhalten vollständig von dem abweicht, welches, wie oben gezeigt, der neue Körper aufweist.

Wie eingangs erwähnt, habe ich ähnliche Versuche mit Jod und Schwefel in Arbeit und behalte mir dieses Feld vor.

Es war meine Absicht, Ihre Aufmerksamkeit auf die Studien über das Verhalten mancher Körper unter dem Einflusse hochgespannter elektrischer Ströme zu lenken, weil ich der Ansicht bin, dass auf diesem, so wenig bearbeiteten Felde noch reiche Früchte zu ernten sind.

Diskussion.

Herr **Ostwald**-Leipzig: Ich möchte die Frage beantwortet haben, ob diese neu gebildete Substanz dauernd bestehen bleibt. Wie lange hält sie sich in dem Rohr?

Herr **Kellner**-Hallein: Sie ist jetzt schon monatelang in diesem Rohr (Zuruf: Und nimmt nicht ab?) — und nimmt nicht ab. — Die Herren waren so gütig und haben mir eine starke Lupe geliehen. Man sieht mit der Lupe ganz deutlich die krystallinische Form.

Eins erlaube ich mir noch zu bemerken: Das Glas ist bleifreies Glas, weil ich im Anfang geglaubt habe, möglicherweise spielt das Glas etwas mit. Ich habe die Krystalle heruntergekratzt und geprüft, es könnte nur ein Bleibromid oder Siliciumbromid sein, wenn es sich um Glasverunreinigungen handeln würde; das ist es aber nicht. Ich möchte bemerken, dass ich beim Hineindestillieren Verbindungen mit organischen Substanzen, mit Kautschuk u. s. w., vermieden (Zuruf: Es ist doch trocken?) — ganz trocken. Ich habe auch zwei solche Apparate nebeneinander geschaltet und habe dieses seitliche Röhrchen verlängert (Fig. 167), das Ganze auf einen Dreifuss gestellt und erwärmt, so dass sich immer das eine erwärmen konnte und das andere kühlen. Ich hatte jetzt die elektrische Entladung während der Destillation vorgenommen. Beide waren mit dem **Tesla**-Apparat verbunden.

Dann hat sich bei der ersten Destillation keine Veränderung gezeigt. Erst nach anderthalb Stunden beginnt sich ein Rückstand zu bilden, da, wo das Brom wegdestilliert, und dieser Rückstand steigert sich, bis er endlich die Gestalt dieses krystallinischen Körpers zeigt. Es sind die Kryställchen, die bei der Kondensation des Broms heruntergewaschen sind.

Herr **Küster**-Clausthal: Sind denn die abgekratzten Kryställchen (Glasteilchen [?]), die

auf Blei geprüft wurden, auch noch weiter untersucht worden?

Herr Kellner-Hallein: Ja, ich habe eingehende Untersuchungen gemacht, aber sie sind noch nicht ganz abgeschlossen.

Herr Küster-Clausthal: Hinterliessen sie etwas beim Glühen?

Herr Kellner-Hallein: Ja, sie hinterliessen einen Rückstand, sie verhalten sich ganz eigentümlich.

Herr Küster-Clausthal: Also das Glas ist dabei angeätzt?

Herr Kellner-Hallein: Nein, das Glas ist blank.

Herr Küster-Clausthal: Blank kann es ja sein, aber doch angegriffen.

Herr Bodländer-Braunschweig: Vielleicht ist unter dem Einfluss der hohen Spannung eine ähnliche Zerstäubung des Glases erfolgt, wie sie beim Platin eintritt, worauf unter Bildung von Bromiden und Bromaten die Alkalien des Glases mit dem Brom reagiert haben.

Herr Löb-Bonn: Ich wollte nur kurz darauf aufmerksam machen, dass ich in Gemeinschaft mit Dr. Kauffmann, welcher jetzt in Stuttgart ist, bereits vor ungefähr 5 Jahren in Aachen Untersuchungen über die Einwirkung von Tesla-Strömen auf einige organische Körper angestellt habe. Wir gingen von der Ansicht aus, durch molekulare Erschütterungen in geeigneten Fällen Körper in die isomeren Formen umzuwandeln. Diese Versuche sind aber nicht von Erfolg gekrönt gewesen. In letzter Zeit habe ich Versuche direkt im Ozonisator in der Weise angestellt, dass ich Dämpfe von *o*-Nitrotoluol der Einwirkung von Tesla-Strömen unterwarf, um, wenn möglich, eine Umwandlung in Anthranilsäure zu erhalten. Aber auch diese Versuche sind ohne Erfolg geblieben. Es hat sich keinerlei Wirkung gezeigt.

Herr H. Goldschmidt-Essen: Die Idee oder der Glaube, dass das elektrolytisch entwickelte Chlor nicht so gut sei, wie das früher auf chemischem Wege hergestellte, beruht bekanntlich darauf, dass der hergestellte, sogen. elektrolytische Chlorkalk nicht dieselbe Wirkung hat, wie der auf chemischem Wege hergestellte. Es hat das lediglich seinen Grund darin, dass das elektrolytische Chlor nicht unbedeutend verunreinigt ist durch CO_2, welches von der Kohlenanode herstammt. Wird dann ein derartiges, nur etwa 90prozentiges Chlor in die mit Kalk gefüllten Bleikammern hineingeschickt, in denen der Chlorkalk bereitet wird, so wird natürlich ein nicht sehr reiner Chlorkalk gebildet, der nicht so hochgradig ist, wie der Chlorkalk, der aus Chlor bereitet ist, das auf chemischem Wege hergestellt wurde. Ich weiss, dass ich hiermit nicht etwas Neues ausspreche.

Herr Kellner-Hallein: Das ist mir bekannt, und als Chlorkalkfabrikant kann ich auch sagen, dass der Chlorkalk, der mit Platinelektroden gemacht wird, diese schlechten Eigenschaft nicht hat, das ist ganz richtig. Nur habe ich mir erlaubt, von Chlorgasen zu sprechen, welche ich speziell für diese Zwecke ozonisiert habe, bezw. wenn der Ausdruck „ozonisiert" nicht gestattet ist, — ich habe das Chlorgas den Entladungen hochgespannter elektrischer Ströme ausgesetzt und habe es z. B. in Essigsäure geleitet und dieses ozonisierte oder den elektrischen Entladungen ausgesetzt gewesene Chlorgas, welches aber nicht notwendig elektrolytisch hergestellt sein muss, sondern welches auch ganz gut auf gewöhnlichem chemischen Wege hergestellt werden kann, verbindet sich im Dunkeln mit Essigsäure und bildet Chloressigsäuren, die sich sonst nicht bilden, wie die Parallelversuche zeigen.

Herr Ostwald-Leipzig: M. H.! Bei der Diskussion der sehr interessanten Versuche von Dr. Kellner hat sich offenbar eine grosse Neigung herausgestellt, von einer möglichen isomeren Form des Chlors oder Broms Abstand zu nehmen und irgendwelche Verbindungen zu vermuten. Ich glaube doch nicht, dass wir die Sache so einseitig auffassen dürfen. Wir haben ja in der Ozonbildung ganz unzweideutige Beweise dafür, dass in dieser Form Energie von den Elementen aufgenommen werden und zur Bildung von gleich zusammengesetzten Stoffen höheren Potentials führen kann. Also ich glaube doch immerhin, dass ähnliches namentlich bei

dem Chlorexperiment ganz wohl möglich ist — hier beim Bromexperiment hat man feste Substanz, da kann das Glas mitgespielt haben —, aber das Chlorexperiment deutet ja unmittelbar auf eine Aenderung der Eigenschaften des Chlors in demselben Sinne hin, wie die Eigenschaften des Sauerstoffes sich durch Ozonisierung ändern. Es soll mir wirklich eine Freude sein, wenn es bei genauer Untersuchung sich thatsächlich herausstellt, wogegen theoretisch nicht das mindeste spricht, dass es sich wirklich hier um eine Bildung von Chlor höheren Potentials handelt, denn die sonstigen Möglichkeiten schliessen hier wohl chemische Reaktionen aus. Ich kann mir kaum denken, dass der Sauerstoffgehalt des Gases hier etwa Chloroxyd geben könnte. Denn wir dürfen ja nur mit gasförmigen Möglichkeiten rechnen.

Herr Knietsch-Ludwigshafen: Ich möchte mir erlauben, hier eine Beobachtung zu erwähnen, die ich bei Gelegenheit meiner Arbeit über flüssiges Chlor gemacht habe.

Es scheiden sich nämlich mitunter nach jahrelangem Stehen von flüssigem Chlor in Glasröhren an den Glaswänden kleine, schöne, glasartige Kryställchen aus, deren Natur ich nicht untersucht habe.

Ich nahm bisher an, dass die Kryställchen ihre Entstehung entweder einer übersättigten Lösung von z. B. Eisenchlorid in flüssigem Chlor verdanken, oder aber dass das Glas angegriffen worden ist und sich Chlornatrium ausgeschieden hat. Ich werde jetzt doch Gelegenheit nehmen, diese Kryställchen zu untersuchen.

Herr Wislicenus: Ich bin durch diese Versuche an eine Zeit erinnert worden, wo ich selbst einmal ähnliche Versuche mit Brom gemacht habe, aber, wie sich jetzt herausstellt, mit vollständig unzureichenden experimentellen Mitteln, was ja erklärlich ist. Ich möchte dabei bemerken, dass die Umstände, unter denen diese Umwandlungen eintreten, recht wohl solche sein können, in denen sich verschiedene Elemente ineinander umlagern. Wenn überhaupt einmal so etwas erreicht wird, so könnte es vielleicht auf diesem Wege erreicht werden, und es wäre nicht ausgeschlossen, dass das Produkt eine Verbindung verschiedener Halogene ist.

Herr Dr. **H. J. van't Hoff**-Rotterdam:

DIE REINIGUNG DES TRINKWASSERS DURCH OZON.

Verehrte Zuhörer! Mit grosser Freude kam ich der Einladung Ihres Vorstandes nach, in Ihrer geehrten Gesellschaft einige Mitteilungen zu geben über die Wasserreinigung in grösserem Maassstabe mittels Ozons, so wie diese jetzt in Holland von den Herren Vosmaer-Lebret, erst in Schiedam, nachher in Nieuwersluis bei Amsterdam, zur Ausführung kam.

Es sei mir erlaubt, der Kürze wegen, hier nur in ganz grossen Umrissen diese Mitteilungen zu machen, und bin ich gern bereit, nach dem Vortrage, den sich dafür interessierenden Herren nähere Auskunft zu erteilen.

Ich möchte folgende fünf Unterteile näher berühren:

1. Kurze Beschreibung des elektrischen Stromlaufes. 2. Kurze Beschreibung des zu ozonisierenden Luftlaufes. 3. Kurze Beschreibung des zu sterilisierenden Wasserlaufes. 4. Kurze Beschreibung der wissenschaftlichen, chemischen und bakteriologischen Untersuchungen und die dabei erzielten Resultate. 5. Allgemeine Mitteilung des Kostenaufwandes.

1. Der elektrische Strom wird von einem Wechselstromdynamo von 110 Volt geliefert (100 Perioden). Diese 110 Volt werden durch einen Helios-Transformator zu 10000 Volt transformiert und weitergeführt nach dem Ozonapparat. Da dieser mit einem Pole geerdet ist, ist derselbe also absolut gefahrlos, was nicht bei allen Apparaten der Fall ist. Er besteht aus einer Zusammenordnung einer grossen Anzahl metallener Röhren, von welchen in jeder der Ozon sich mittels dunkler Entladung bildet. Eine eigentümliche Schaltung, deren Patent angemeldet worden ist, und worauf also hier nicht weiter eingegangen werden kann, verhindert die Entstehung anderer als dunkler Entladungen, z. B. Funken- und Flammbogenentladung. Dadurch wird es möglich, ohne jedes Dielektrikum zu arbeiten. Da dieses Dielektrikum in der Praxis nur aus Glas bestehen kann, und dieses

Veranlassung giebt zu fortwährendem Zerbrechen und Störung des Betriebes, ist der genannte Vorteil also ein sehr wichtiger. Dieser Ozonapparat hat in Schiedam zweimal sechs Monate, elf Stunden pro Tag, kontinuierlich gearbeitet, ohne irgend welche Störung, und dürfte sich dadurch also praktisch genügend bewährt haben. Die Kapazität des Apparates ist 2500 Watt.

2. Durch diesen Ozonapparat wird die zu ozonisierende Luft angezogen, mit Geschwindigkeiten von 40 Liter pro Minute oder mehr, nachdem sie vorher mittels Chlorcalciums getrocknet worden ist. Die Ozonisierung findet ohne jede Abkühlung statt, und wird im Ozonapparate eine Konzentration von 3,5 bis 5 mg pro Liter erreicht, je nach der Luftgeschwindigkeit. Für Sterilisationszwecke hat sich eine Konzentration von 3 bis 3,5 mg als genügend gezeigt. Die ozonisierte Luft wird nun weiter durch eine Pumpe unter einen Sterilisator geführt, aus dem sie von oben entweicht.

3. Als Wasserquelle wurde in Schiedam auf dem Wasserwerke einmal filtriertes Wasser benutzt, in Nieuwersluis aber Oberflächenwasser, herrührend von Poldern und von sehr schlechter Beschaffenheit. Dieses Wasser wird durch einen Schnellfilter, System Kröhnke, von den grossen Verunreinigungen filtriert und dann oben in den Sterilisator geführt durch eine Centrifugalpumpe, getrieben von einer dreipferdekräftigen Laval-Turbine. Der Sterilisator arbeitet also als Gegenstromapparat.

Das sterilisierte Wasser entweicht unten am Sterilisator und wird dann weiter nach dem Reinwasserkeller befördert. Die ganze Installation in Nieuwersluis, welche auch in Schiedam arbeitete, ist auf eine Leistung von 20 bis 30 cbm pro Stunde angewiesen.

4. Es seien jetzt in kurzem die wissenschaftlichen, chemischen und bakteriologischen Versuche und die sich dabei ergebenden Resultate erwähnt.

Zuerst wurde die Konzentration der ozonisierten Luft mittels Titration geprüft. Die darauf bezügliche Gleichung ist folgende:

$$O_3 + 2\,KJ + H_2O = O_2 + J_2 + 2\,KOH.$$

48 g O_3 brauchen also 2 Liter normal Kalilauge, oder 1 mg O_3, also 1 ccm $^1/_{24}$ normal Kalilauge.

Zur Ausführung der Titration wurden 10 Liter ozonisierte Luft durch ein Gemisch von 50 ccm zweiprozentiger Jodkaliumlösung, 100 ccm $^1/_{24}$ normal Schwefelsäurelösung und ungefähr 200 ccm destillierten Wassers geführt und die dabei übrig gebliebene Menge Schwefelsäure zurücktitriert. Der Indikator war congorot. Wie gesagt, betrug die Konzentration ungefähr 3,5 bis 5 mg pro Liter. Die chemische Beschaffenheit beider Wasserquellen war folgende:

	Schiedam	Nieuwersluis
Organische Substanz	4—12	11—21 mg pr. L.
Ammoniak	abwesend	1—5 „ „ „
Salpetersäure . .	„	Spuren,
Salpetrige Säure .	„	„

Die Kontaktdauer zwischen Wasser und ozonisierter Luft war abhängig von der Qualität des Wassers.

Die chemische Untersuchung beschränkte sich hauptsächlich auf den Nachweis der Reduktion der organischen Substanzen. Diese betrug 17 bis 76%, ja sogar eine Reduktion von 89% wurde nachgewiesen.

Ein konstantes Verhältnis zwischen Reduktion und ursprünglichem Gehalt an organischen Substanzen konnte nicht beobachtet werden. Bisweilen stieg die Reduktion bei geringem, bisweilen bei höherem Gehalt. Wahrscheinlich spielt hier die Beschaffenheit dieser Substanzen eine Rolle.

Die Methode war die von Kubel-Tiemann, also Oxydation in saurer Permanganatlösung.

Die bakteriologische Zusammensetzung der Wasserquelle war folgende:

	Schiedam	Nieuwersluis
Kolonieen pro ccm	200—1000	20000
Arten	6—9	8—16
Verflüssigend . .	10—60%	25—85%.

Unter den Arten fanden sich die indifferenten Bakterien, wie agilis, arborescens, fuscus, devorans, concentricus, weiter Sarcine, einige chromogene Arten, wie prodigiogus, plicatus, violaceus und einige fluorescierende Arten, wie longus, nivalis u. s. w. Als Fäulnisbakterien traten auf putidus, punctatus, gasoformans, proteus, coli commune. Pathogene Bakterien, wie pyogenes, pyocyaneus, typhosus, cholerae u. s. w. traten nicht auf. Als Sporenbakterien wurden hauptsächlich gefunden mesentericus, subtilis u. a.

Die quantitative Untersuchung fand auf gewöhnlichen, 10% Gelatine enthaltenden Petri-Doppelschalen statt, und wurde vom unfiltrierten Wasser gewöhnlich 0,1 bis 0,01 ccm genommen und vom ozonisierten Wasser $^1/_2$ bis 5 ccm. Brühung im Thermostat fand, bei 22°, vier bis sechs Tage statt.

Ganz unabhängig und selbständig, ausser der Gesellschaft stehend, und beauftragt mit der rein wissenschaftlichen Kontrolle der erhaltenen Resultate, erschien es mir aber als notwendig, eine genauere Methode als die des Plattenverfahrens anzuwenden, welche den Eintritt aller möglichen Luftkeime absolut ausschloss. Ich benutzte dazu Erlenmeyersche Kölbchen, gefüllt mit 20 bis 40 ccm Nährgelatine, verschlossen mit einem Wattepfropf, durch den ein umgebogenes, an einem Ende ausgezogenes und zugeschmolzenes Glasrohr geht (siehe Fig. 168).

Fig. 168.
Sterilisator (10 m Höhe).

Vor der Probenahme wird das dünne Ausflussröhrchen so lange erwärmt, bis Dampf austritt, dann noch fünf bis zehn Minuten das Wasser durchgespült und dann der Hahn geschlossen und das flambierte Ende der Glasröhre eingebracht. Jetzt wird das ausgezogene Ende abgebrochen (in dem Kautschukröhrchen), der Hahn geöffnet, 1 bis 5 ccm Wasser zugelassen, das Kölbchen vorsichtig fortgenommen und das Ende des Glasrohrs wieder zugeschmolzen. Es will mir scheinen, dass auf diese Weise jeder Eintritt der Luftkeime unmöglich geworden ist. Die Quantität des Wassers wird gewogen oder, durch Zählung der Tropfen, gemessen.

Nicht nur mit Nährgelatine, sondern auch mit Bouillon wurde gearbeitet.

Die Resultate waren nun folgende:

Das erste Mal waren von den 136 Proben 37 steril, also 27%.

Das zweite Mal waren von den 48 Proben 27 steril, also 56%.

Maximum der Anzahl Keime betrug 5, Mittelanzahl betrug 1.

Die nach der Sterilisation übrig gebliebenen Keime waren fast ausnahmslos Sporenbakterien.

In Nieuwersluis, wo erst seit 14 Tagen die Installation im Betriebe ist, blieb bis jetzt die gewonnene Probe, bei 10 cbm Durchführung, steril.

Aus diesen Resultaten geht hervor, dass die Reinigung, wie sie jetzt von den Herren Vosmaer-Lebret in Holland ausgeführt wird, konkurrenzfähig ist mit dem Höchsten, was bis jetzt anderswo erreicht worden ist, sowohl was die Sterilitätsprozentage anbetrifft, wie den Maximalgehalt an Keimen und die Reduktion der organischen Substanzen. Nachstehende Tabelle macht dies übersichtlich.

5. Bleibt übrig die Frage nach den Kosten. Ich darf mich hierüber nur ganz im allgemeinen aussprechen, da ich nichts anderes sein oder scheinen will, als der rein wissenschaftliche Adviseur der Gesellschaft. Die Ozonisationskosten können auf $^1/_4$ bis $^1/_2$ Pfennig pro Kubikmeter gestellt werden.

Die Installationskosten sind unmöglich detailliert anzugeben, da diese natürlich von den lokalen Verhältnissen abhängig sind. Im allgemeinen weichen diese jedoch nicht von den gewöhnlichen Installationskosten ab. Für jeden erneuten Fall jedoch kann und wird von der Direktion der Gesellschaft den betreffenden Anfragern Genüge geleistet werden und muss ich mich darauf be-

	Tindal (Oudshoorn)	Tindal (Ostende)	Tindal (Brüssel)	Marmier (Lille)	Siemens & Halske Weyl (Charlottenburg)	Siemens & Halske Erlwein (Charlottenburg)	Vosmaer (Schiedam)	Vosmaer (Nieuwersluis)
a) Kolonieen pro ccm	800—8000000	7000	600-17000	1000—4000	3000—84000	20000—120000	200—1000	20000
b) Organische Substanz	27 — 40	35—43	40	3—14	20 — 40	12—18	4—12	11—21
c) Konzentration d. Ozons	3,9 — 5,8	3,5—4	3—4	5,8—9,3	0,7 pro Liter	3,—	3—3,5	3,—
d) Wasserdurchführung	120 Liter	1,8 cbm	25 cbm	35 cbm	3,5—4 cbm	10 cbm	20 cbm	10 cbm
e) Kontaktdauer	4—10 Min.	5 Min.	—	—	—	—	—	—
f) Sterilität	33—100%	33%	70%	44—100%	0	18—30%	27—56%	steril
g) Reduktion org. Substanz	50—60%	50%	37%	80%	10—50%	11—25%	19—89%	—
h) Kosten	—	—	1 Pf.	1/4—1/3 Pf.	0,3—0,7 Pf.	1,7 Pf.	1/4—1/2 Pf.	1/4 bis 1/2 Pf.
i) Maximum der Kolonieen	4	15	20	2	440	34	5	0
j) Mittel der Kolonieen	1	1	1	1	130	4	1	0

schränken, die sich dafür interessierenden Herren zu bitten, sich direkt mit der Direktion in Verbindung zu setzen, deren Adresse also ist:

Ozon-Gesellschaft Vosmaer-Lebret,
Nieuwersluis bei Amsterdam, Holland.

Zum Schlusse möchte ich noch die Vorteile einer Ozonisation vor irgend einer anderen Wasserreinigung, wie Filtration, hervorheben und mir die Frage vorlegen, ob, praktisch gesprochen, fortwährende, absolute Sterilisation immer notwendig ist.

Wenn in der That die Ozonisation des Trinkwassers fortwährend sterilcs Wasser liefert, sind die Vorteile einer derartigen Reinigung natürlich zum Greifen da. Bei sterilem Wasser wird wohl niemals dieses als Krankheitserreger auftreten können, und würde in diesem Falle also die Frage völlig zu jeder Befriedigung erledigt sein.

Aber selbst dann, wenn hier und da einige Keime, und zwar unschuldige, im Wasser bleiben, mag doch die Ozonisation unser volles Interesse in Anspruch nehmen.

Ist doch die Möglichkeit, immer ein gleich gutes Produkt zu haben, die Möglichkeit, jede Prise d'eau als Wasserquelle heranführen zu können, statt lange Röhrenleitungen anzubringen, die Möglichkeit, viel weniger Grundfläche in Anspruch zu nehmen und mit viel weniger Kostenaufwand zur Ausdehnung zu bringen, meines Erachtens von so hohem Werte, dass jede Sandfiltration, wie gut auch arbeitend und unter welcher sorgfältigen Kontrolle auch stehend (und als Bakteriologe des grössten Wasserwerkes unseres Landes habe ich in dieser Hinsicht über ziemlich viel Erfahrung zu verfügen) meines Erachtens dieser Ozonisation hintergestellt werden müssen.

Gern schliesse ich mich dem Ergebnisse an, zu welchem Ohlmüller und Prall (Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamte **3**, 435) kommen, welches lautet:

„Durch die Behandlung des Wassers mit Ozon tritt eine beträchtliche Vernichtung der Bakterien ein; in dieser Hinsicht übertrifft das Ozonverfahren im allgemeinen die Abscheidung der Bakterien durch centrale Sandfiltration."

Gelingt es, die Ozonisation in grossem Maassstabe praktisch einzuführen, dann wäre hiermit, meines Erachtens, eine der wichtigsten Fragen auf hygienischem Gebiete, die der centralen Wasserversorgung, zu ihrer völligen Lösung gekommen. Mir scheint es, dass in dieser Hinsicht die Arbeit der Herren Vosmaer-Lebret in baldiger Zukunft das so lang Erwünschte in vollem Maasse geben wird, und füge ich noch hinzu, dass an unserem Wasserwerke in Rotterdam in nächster Zukunft die Ozonisation in Frage kommen wird.

(Fortsetzung folgt.)

AMERICAN ELECTROCHEMICAL SOCIETY

in Niagara Falls vom 15. bis 18. September 1902.

Die Amerikanische Elektrochemische Gesellschaft wird ihre zweite Versammlung in Niagara Falls, New York abhalten. Es sind Besichtigungen der dortigen elektrochemischen Werke und eine Ausstellung der elektrochemischen Produkte derselben beabsichtigt. Dass die Versammlung ganz besonders interessant sein wird, ist allein durch die Gelegenheit, die grösste elektrische Kraftanlage der Welt mit ihren vielseitigen elektrochemischen Betrieben zu sehen, gewährleistet. Besucher der Versammlung, welche Vorträge zu halten wünschen, müssen dieselben rechtzeitig (bis 1. August) bei C. J. Reed, 929 Chestnut St., Philadelphia, anmelden. Ein herzliches Glückauf!

GESCHÄFTLICHE MITTEILUNGEN.

In Aachen hat sich die Gesellschaft „Triplex“, G. m. b. H., gebildet, mit einem vorläufigen Kapital von 500000 Mk. Die Gründer sind: Saline Lüneburg; Saline Schweizerhalle, von Glenck, Kornmann & Co., Schweizerhalle bei Basel; Aktien-Gesellschaft für Apparate- und Kesselbau (vorm. L. Kaufmann & Co.), Aachen.

Als Geschäftsführer wurde Dr. Vis aus Basel verpflichtet, und zum Stellvertreter Ingenieur L. Kaufmann, Generaldirektor der Aktien-Gesellschaft für Apparate- und Kesselbau, ernannt.

Die Gesellschaft wurde gebildet zur Verwertung der Patente Sachse-Kaufmann-von Glenck, betreffend Verfahren und Apparate zum Eindampfen von Salzsole. Die Gesellschaft übernimmt in Gemeinschaft mit der Aktien-Gesellschaft für Apparate- und Kesselbau auch den Umbau und Neubau ganzer Salinen. Nach diesen Verfahren ist es möglich, den Kohlenverbrauch um etwa 70% im Vergleich zu den bis jetzt gebräuchlichen Einrichtungen zu vermindern. Anlagen nach diesen Verfahren sind schon seit länger als Jahresfrist im Betriebe: in Lüneburg 15000 kg tägliche Salzproduktion, in Schweizerhalle bei Basel für 25000 kg tägliche Salzproduktion, auf den Salinen von Nancy für 25000 kg tägliche Salzproduktion, und gegenwärtig ist eine Anlage für Hannover in Ausführung für 25000 kg Salzproduktion pro Tag. Das alleinige Ausführungsrecht der zu solchen Anlagen nötigen Apparate nebst Zubehör für alle Länder besitzt die Aktien-Gesellschaft für Apparate- und Kesselbau zu Aachen.

Aktien-Gesellschaft für Apparate- und Kesselbau, Aachen. In den Aufsichtsrat sind eingetreten: Bergrat Otto Sachse, Salinen-Direktor, Lüneburg; Dr. Wolff, Justiziar der Bergisch-Märkischen Bank, Elberfeld.

HOCHSCHUL- UND PERSONAL-NACHRICHTEN.

Basel. Professor Dr. Werner-Zürich und a. o. Professor K. Hofmann-München (Chemie) wurden an die Universität berufen.

Berlin. Zum Direktor des neuen pharmazeutischen Universitätslaboratoriums in Dahlem wurde Professor Thoms nach Absage Professor Beckmanns ernannt. — Der Direktor im Reichsgesundheitsamt und a. o. Professor an der Universität Dr. phil. et med. Th. Paul wurde zum Geheimen Regierungsrat ernannt.

Breslau. o. Professor Beckurts (pharm. Chemie) in Braunschweig hat die Berufung als Nachfolger von Geheimrat Professor Poleck abgelehnt; statt dessen ist Dr. Gadamer aus Marburg als o. Professor berufen und ernannt worden.

Charlottenburg. Dr. Arndt habilitierte sich für physikalische Chemie, Oberlehrer Dr. Gleichen für Physik.

Edinburgh. Der Professor der Chemie an der Universität J. Macadam wurde durch den Institutsdiener erschossen.

Freiberg i. S. Betriebs-Chemiker Schiffner von der Muldener Schmelzhütte wurde zum a. o. Professor für Hüttenkunde ernannt. Hütteningenieur Dr. Döring habilitierte sich für Chemie an der Bergakademie.

Freiburg i. B. Der Privatdozent der Chemie Dr. Roos erhielt den Charakter Professor.

Genua. Der Professor der Physik P. M. Garibaldi ist gestorben.

Göttingen. Professor Minkowski (Mathem.) vom Züricher Polytechnikum nahm einen Ruf an die Universität an.

Karlsruhe. Der Professor der Physik O. Lehmann wurde zum Geheimen Hofrat ernannt. — Dr. Eitner habilitierte sich für chemische Technologie an der Hochschule. — Hofrat Professor Schröder (Mathem.) ist gestorben.

Kiel. Privatdozent Dr. Feist (Chemie) erhielt das Prädikat Professor.

Marburg. Regierungsrat Prof. Dr. Reissert habilitierte sich für Chemie. — Für Physik habilitierte sich F. A. Schulz.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie (früher Deutsche Elektrochemische Gesellschaft).

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Landtagsabgeordneten Dr. H. T. Böttinger, Elberfeld, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Bunsen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit, und zwar nach dem Auslande unter Kreuzband, nach dem Inlande ohne solches, wie bei Tageszeitungen. Die Nachlieferung fehlender Nummern ist deshalb im Inlande möglichst bald bei der Bestell-Postanstalt nachzusuchen, ebenso ist diese — wie auch die Geschäftsstelle — von Adressenänderungen zu benachrichtigen. Etwaige weitere Mitteilungen über fehlende Hefte, insbesondere vom Auslande, sind an die Geschäftsstelle zu richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 7. August einschliesslich) zu erheben.

Nr. 828. Leslie, Jonas, B. Sc., Leipzig, Turnerstrasse 12, II; durch Julius Wagner.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Herausgegeben

von der Deutschen Bunsen Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie (früher Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft)

unter Leitung von

Prof. Dr. R. ABEGG-Breslau.

Verlag von WILHELM KNAPP in Halle a. S.

Nr. 31. 31. Juli 1902. VIII. Jahrgang.

Die Zeitschrift für Elektrochemie erscheint wöchentlich einmal an jedem Donnerstag im monatlichen Umfang von etwa 8 Bogen. Das Abonnement kostet vierteljährlich Mk. 5,—. Für Mitglieder der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft kostenfrei. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post (Post-Zeitungs-Katalog Nr. 8485), sowie die Verlagsbuchhandlung von Wilhelm Knapp in Halle a. S., Mühlweg 19, entgegen; Inserate werden für die dreigespaltene Petitzeile mit 30 Pfg. berechnet. Bei Wiederholungen tritt Ermässigung ein.

Die Adresse der Redaktion für Manuskripte u. s. w. ist: Professor Dr. R. Abegg, Breslau, Kaiser Wilhelmstrasse 70. Alle **geschäftlichen Zusendungen** werden an Herrn Privatdozent Dr. H. Danneel, Aachen, Theresienstrasse 19, erbeten. Von Originalarbeiten werden, wenn andere Wünsche **auf den Manuskripten** oder **Korrekturbogen** nicht geäussert werden, den Herren Autoren 25 Sonderabdrücke zugestellt.

Inhalt des einunddreissigsten Heftes.

Namen- und Sach-Register.

Bei der Redaktion eingegangene Abhandlungen:

P. Farup: Ueber ein neues Silbervoltameter (23. 7.). — Frank C. Perkins: Aluminiumreduktion für elektrische Leiter (28. 7.). — F. Foerster und Erich Müller: Ueber das Verhalten der unterchlorigen Säure und ihrer Salze bei der Elektrolyse (28. 7.).

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 31. 31. Juli 1902. VIII. Jahrgang.

IX. Hauptversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft

am 9. und 10. Mai 1902 zu Würzburg.

Vorträge.

Zweite Sitzung am Freitag, den 9. Mai, nachmittags.

(Fortsetzung.)

Herr Dr. **E. Haagn**-Hanau:

ELEKTRISCH GEHEIZTE ÖFEN MIT *Pt*-FOLIENWICKELUNG.

Hochgeehrte Versammlung!

Nachdem vor kurzem in der Zeitschrift für Elektrochemie von der Firma W. C. Heraeus in Hanau zwei Arbeiten über elektrisch geheizte Oefen, bezw. ihre Anwendung, veröffentlicht worden sind, brauche ich nicht auf Details einzugehen, sondern will nur durch ein paar einfache Vorführungen, sowie durch einige Hinweise auf praktische Anwendungen Ihnen ein Bild von den Vorzügen sowie der allgemeinen Brauchbarkeit der neuen Folienöfen geben, die meine Firma in jüngster Zeit in den Handel bringt.

Wer jemals mit elektrisch geheizten Oefen gearbeitet hat, wird nur ungern wieder zu anderen Hilfsmitteln greifen. Die bequeme Regulierfähigkeit, das Fehlen der Verbrennungsgase, vor allem aber der Vorteil, dass die Wärmeabgabe fast nur auf den zu heizenden Raum beschränkt bleibt, während nach aussen nur relativ wenig Wärme verloren geht, werden dem elektrischen Ofen sehr bald den ihm gebührenden Platz erobern, nachdem durch die *Pt*-Folienöfen brauchbare elektrische Oefen zu erschwinglichen Preisen im Handel zu haben sind.

Durch Verwendung von *Pt*-Folie von nur $^7/_{1000}$ mm Stärke werden neben der grossen *Pt*-Ersparnis (die neuen Oefen gebrauchen nur $^1/_6$ bis $^1/_{10}$ des Gewichtes an Platin, wie gleich grosse Drahtöfen von brauchbarer Haltbarkeit) noch einige weitere Vorteile errungen. Durch die innige Berührung zwischen dem Widerstandsmaterial und dem zu heizenden Körper ist die Ueberhitzung, die durch die Widerstandsvermehrung gemessen wurde, infolge der günstigeren Wärmeübertragung trotz der grösseren Querschnittsbelastung eine weitaus geringere als bei Drahtöfen. Daraus ergiebt sich grössere Haltbarkeit. Vor allem aber ist die dadurch erzielte Regulierfähigkeit geradezu frappant. Durch Einschalten, resp. Variieren des Vorschaltwiderstandes lässt sich der Ofen stundenlang auf beliebiger Temperatur konstant erhalten, sowie jedes beliebige Tempo der Temperaturveränderung einhalten. Der Ofen folgt jeder Veränderung der Stromstärke sofort.

Als Material kommen Rohre beliebiger Weite und Länge, hauptsächlich aus Porzellan und Glas, in Betracht. Rohre aus geschmolzener Magnesia, wenigstens das mir zur Verfügung stehende Material, hat sich für höhere Temperaturen nicht bewährt, da es ziemlich gut elektrolytisch leitet und die kathodischen Zersetzungsprodukte das Platin sehr rasch zerstören. Bei Temperaturen von 1500° treten ähnliche Erscheinungen, wenn auch in viel schwächerem Maasse, auch bei der im übrigen vorzüglichen, schwerstschmelzbaren sogen. Marquardtschen Masse der Berliner Porzellanmanufaktur auf. Ich erlaube mir, ein Magnesiarohr, sowie einige Rohre aus oben genannter Masse herumzureichen, bei denen die Zersetzungserscheinung, und zwar immer auf der negativen Seite der Folie, deutlich zu Tage tritt. Die Masse ist an diesen Stellen glasig geworden, zum Teil tief eingefressen, bei zwei Rohren infolge eines geringen Chromgehaltes der Masse rot gefärbt.

Die erreichbare Höchsttemperatur wird durch diese Erscheinung beschränkt. Ich habe aber immerhin auf kurze Zeit 1700° erreicht, wobei das Porzellan vollständig weich wird, wie Sie an diesem Hechtschen Rohre sehen können, ohne dass die Folie verletzt wäre. Ich habe auch sechs

bis acht Stunden den Ofen auf 1500° erhitzt, ohne dass derselbe durchgebrannt wäre. Da zudem die Reparatur von der Fabrik rasch und billigst erfolgt, resp. der Austausch der Rohre ein sehr einfacher ist, so wird das für viele Versuche, bei denen sehr hohe Temperaturen erwünscht sind, keine so grosse Rolle spielen.

Die günstigste Form der elektrischen Oefen ist ein nicht zu weites und nicht zu kurzes Rohr, wie Sie hier einige Typen sehen. Die Oefen können für jede beliebige Spannung bis 220 Volt eingerichtet werden. Wegen der früher erwähnten Eigenschaften des Porzellanrohres sind für sehr hohe Temperaturen niedere Spannungen günstiger. Die Temperaturverteilung ist eine sehr günstige, wie Sie auch aus den Kurvenzeichnungen entnehmen können, die ich später herumreichen werde. Dieselben beziehen sich auf die beiden Röhrenofentypen, die Sie hier sehen. Auf die Hälfte der Länge der Bewicklung herrscht auf etwa 10 bis 20° gleiche Temperatur; der Unterschied der Temperatur an der Wandung gegenüber der Mitte ist bei den Rohren von 20 mm lichter Weite überhaupt verschwindend. Für grössere Versuche werden weitere Rohre verwendet, eventuell auch in vertikaler Anordnung, welch letztere aber, besonders bezüglich der Temperaturverteilung, weit ungünstiger sind.

Die Röhrenöfen eignen sich vorzüglich zu Versuchszwecken, da sie leicht ein Arbeiten in beliebigen Gasen, sowie ein stetes Beobachten der Vorgänge gestatten.

Um Ihnen die Arbeitsweise und den Betrieb mit solchen Oefen zu zeigen, habe ich diesen Ofen vor Beginn des Vortrages eingeschaltet. Wie Sie sich am Galvanometer überzeugen können, hat derselbe eine Temperatur von 1300° erreicht.

Ich möchte Ihnen nur eine kleine Auswahl von Anwendungen geben, um Ihnen die vielseitige Verwendbarkeit zu zeigen.

Es wäre zunächst zu nennen Bestimmung des Schmelzpunktes, von Umwandlungspunkten u. s. w. von Metallen sowie Legierungen, Mineralien, Produkten der keramischen, der Cement-Industrie u. s. w. in beliebigen Gasen.

1. Nach der optischen Methode, nach der das Zusammenschmelzen durch ein Fernrohr beobachtet wird, wie sie bei der kürzlich veröffentlichten Schmelzpunktsbestimmung des Mangans verwendet wurde.

2. Nach der Tiegelmethode, bei der der Schmelzpunkt aus der Veränderung der Abkühlungskurve durch die Schmelzwärme bestimmt wird.

3. Nach der Drahtmethode, bei der das Durchschmelzen eines an die Enden eines *Pt*- und *PtRh*-Drahtes angeschmolzenen Metallstückes beobachtet wird.

Sehr wichtig dürfte auch die Darstellung kleinerer Proben von Legierungen eventuell in anderen Gasen als Luft sein. Wie rasch dieser Zweck zu erreichen ist, erlaube ich mir hier zu zeigen, indem ich in diesem Schiffchen etwa 50 g *Cu* in den kalten Ofen einsetze, in einigen Minuten wird es geschmolzen sein.

Ausserordentlich bequem ist der Ofen für Reaktionen mit Gasen, von denen ich nur einige herausgreife.

Darstellung von *N* durch Ueberleiten von Luft über *Cu*, eventuell kontinuierlich nach Lupton mit ammoniakhaltiger Luft.

Reinigen von Gasen, z. B. von elektrolytischem *O*, von Spuren *H* oder umgekehrt des *H* von *O* durch Ueberleiten über glühenden Platinschwamm oder Netz.

Ein noch weiteres Feld liegt dem elektrischen Ofen in der chemisch-analytischen Praxis offen. Hier ist es zunächst das Ausglühen in beliebigen Gasen eventuell unter Einhaltung bestimmter, leicht kontrollierbarer Temperaturen. Auch für Betriebsanalysen, die den thatsächlichen Verhältnissen im grossen entsprechen sollen, bietet sich hier ein Mittel, das bezüglich der Temperatur alle Vorbedingungen erfüllt. Sehr rasch und sicher lassen sich in solchen Oefen, besonders auch wegen der gleichmässigen Erwärmung auch von oben, Veraschungen bei verhältnismässig niederen Temperaturen ausführen. Dies dürfte vor allem elektrochemische Werke interessieren, für Aschenbestimmungen von Elektrodenkohlen, um so mehr, als in diesem Falle der Stromverbrauch überhaupt keine Rolle spielt und Gas nicht immer vorhanden sein dürfte. In einem Ofen mit kleinem Schornsteinansatz verascht Koks in 20 bis 30 Minuten vollständig.

Wesentliche Vorzüge bietet auch die Anwendung der elektrischen Heizung für Ver-

brennungen, und zwar für gewöhnliche organische Elementanalysen im Glasrohre, intensivere im Porzellanrohr. Besonders aber dürfte die ausgezeichnete Methode der direkten Kohlenstoffbestimmung im Stahle nach Herrn Professor R. Lorenz noch bedeutend grösserer Anwendung fähig sein.

Wird der Chemiker aus Genanntem manche Anregung entnehmen können, so wird den Physiker die Erzeugung der Strahlung des absolut schwarzen Körpers nach Lummer & Kurlbaum interessieren. Hier bietet sich auch ein grosses Gebiet, das der praktischen Verwertung harrt. Vielleicht gelingt es auf diesem Wege, aichfähige photometrische Normale zu schaffen.

Die besten Dienste aber wird sicher der elektrische Ofen dem physikalischen Chemiker leisten. Für das genaue Studium einer Reaktion, die sich bei höheren Temperaturen abspielt, wird er wegen seiner Handlichkeit und bequemen Regulierfähigkeit sich bald allgemeiner Aufnahme erfreuen.

Ich will nur an der Hand eines Beispiels zeigen, wie viel vollständiger man nach physikalisch-chemischen Methoden eine Reaktion durch einige einfache Versuche klarlegen kann, während eine chemisch-analytische Untersuchung von einiger Vollständigkeit einen ganz unverhältnismässigen Arbeitsaufwand bedingen würde. Durch zwei Versuche lässt sich der Einfluss der Mengenverhältnisse und daraus mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes die Reaktion bei einer bestimmten Temperatur bestimmen. Untersuchen wir noch den Einfluss der Temperatur, so ist die Reaktion vollkommen bestimmt. Handelt es sich z. B. um die Reduktion eines Oxydes mit Kohle, so kann man durch Erhitzen in einem geschlossenen Rohre im elektrischen Ofen durch manometrische Bestimmung des Kohlensäuredruckes die Temperatur bestimmen, bei der die Reduktion glatt verlaufen wird, dann nämlich, wenn der Kohlensäuredruck den Atmosphärendruck überschreitet. Wäre dieses unthunlich wegen der zu hohen Temperatur, so müsste man sich dadurch helfen, dass man die entstehende Kohlensäure durch ein indifferentes Gas verdrängt. Von anderen Untersuchungen sei nur erwähnt Dampfdichtebestimmungen, Arbeiten mit Katalysatoren, die Ermittlung der günstigsten Reaktionstemperatur u. s. w.

Zum Schlusse verweise ich noch auf die Vorzüge des elektrischen Ofens für Demonstrationszwecke. Als Beispiel erlaube ich mir den Versuch über die Dissociation von Salmiak nach Pebal-Strauss vorzuführen. Ich schalte die Wicklung des Glasrohres in die Leitung. In kurzer Zeit wird ohne weiteres die Verfärbung der beiden Lackmuspapiere eintreten. Man braucht nicht mit einer Bunsenflamme zu manipulieren und dabei ein Springen des Glasrohres zu riskieren. Von anderen Versuchen seien erwähnt die Verbrennung von Ammoniak durch Ueberleiten über Platinasbest, die Dissociation des Wassers nach St. Claire-Deville.

Preise der elektrisch geheizten Oefen.

A. Röhrenöfen, aus schwerschmelzbarer Porzellanmasse, unglasiert, von in der Regel 20 mm lichter Weite.

1. Gesamtlänge des Rohres 60 cm. Länge des bewickelten Teils 45 cm. Platinverbrauch etwa 7 g. Stromverbrauch etwa 2000 Watt. Höchsttemperatur 1400 bis 1500°. Auf etwa 25 cm Länge Temperaturunterschied etwa 20°. Façon (ohne Platin) 65 Mk. Vorschaltwiderstand 60 bis 70 Mk. (je nach der Spannung).

2. Gesamtlänge des Rohres 60 cm. Länge der Bewicklung 33 cm. Platinverbrauch etwa 5 g. Stromverbrauch etwa 1600 Watt. Höchsttemperatur 1400 bis 1500°. Auf 14 cm annähernd gleiche Temperatur. Façon (ohne Platin) 60 Mk. Vorschaltwiderstand 45 bis 55 Mk. (je nach der Spannung).

3. Gesamtlänge des Rohres 44 cm, sonst alles wie bei Nr. 2. Façon (ohne Platin) 55 Mk.

4. Gesamtlänge des Rohres 44 cm. Länge der Bewicklung 20 cm. Platinverbrauch etwa 3 g. Stromverbrauch etwa 1200 Watt. Auf 8 bis 10 cm annähernd gleiche Temperatur. Façonpreis (ohne Platin) 55 Mk. Vorschaltwiderstand etwa 30 Mk.

5. Gesamtlänge des Rohres etwa 22 cm. Bewicklung 15 cm. Platinverbrauch etwa 2,5 g. Stromverbrauch etwa 1000 Watt. Façonpreis (ohne Platin) 50 Mk. Vorschaltwiderstand etwa 30 Mk.

6. Kleines Modell für Schmelzversuche mit direkter Einschaltung, nur für 110 Volt. Rohrlänge 10 cm. Stromverbrauch 400 Watt. Höchsttemperatur 1200°. Platinverbrauch etwa 1 g. Façonpreis (ohne Platin) 40 Mk.

Die Oefen von 1 bis 5 können kürzere Zeit (vielleicht bis eine Stunde) bis 1500° C. benutzt werden.

Zum Arbeiten mit reduzierenden Gasen können diese Oefen nicht benutzt werden, da die Rohre etwas durchlässig sind und das Platin infolgedessen zerstört wird. Für solche Zwecke muss aussen glasiertes Rohr verwandt werden, das nur bis etwa 1400° benutzt werden darf, resp. nur kurze Zeit höher.

Bei jeder Bestellung ist die Spannung der zu benutzenden Leitung anzugeben und ob ein Vorschaltwiderstand vorhanden ist oder mitgeliefert werden soll.

Diskussion.

H. Heraeus-Hanau: Meine Herren! Im Anschluss an diesen Vortrag möchte ich auf einen neuerdings von uns konstruierten Ofen für Arbeiten bei noch wesentlich höheren Temperaturen aufmerksam machen. Die Anregung zu diesen Arbeiten empfingen wir kurz nachdem wir diese elektrisch geheizten Oefen herausgebracht hatten, indem alsbald die Anforderungen weiter gesteigert wurden.

Es ist uns gelungen, mit Hilfe des hier vorgezeigten Iridiumrohres einen Ofen zu konstruieren, in welchem Temperaturen bis 2200° erzeugt werden konnten. Das Iridiumrohr ist in geeigneter Weise in einen Kalkofen eingesetzt und wird von unten mit einem Knallgasgebläse geheizt, das so eingestellt sein muss, dass das Iridium nicht weich wird. Die Messung der Temperatur geschah mit Hilfe eines Thermoelementes, bestehend aus Draht von absolut reinem Iridium gegen eine Legierung von 90% Iridium mit 10% Ruthen.

Dieses Element war bis zu 1650° mit einem von der Physik. Techn. Reichsanstalt geaichten Element von *Pt. Pt. Rh.* verglichen, die höheren Werte waren berechnet.

Der Ofen diente zunächst zu Schmelzpunktsbestimmungen hoch schmelzender Mineralien — von sehr hoch schmelzenden Segerkegeln, und schliesslich zur Herstellung grösserer Mengen geschmolzenen Bergkrystalls.

Da ich glaube, gerade hier Interesse für Gefässe u. s. w. aus dieser reinen Kieselsäure zu finden, habe ich einige aus geschmolzenem Bergkrystall hergestellte Gefässe mitgebracht, die lediglich als Modelle dienen sollen, um Ihnen zu zeigen, wie sich dieser Bergkrystall verarbeiten lässt, und dass es nach einiger Uebung einem geschickten Glasbläser gelingen muss, selbst kompliziertere Gefässe aus diesem Material herzustellen.

Vorsitzender: Der Vortrag von Herrn Prof. Medicus wäre jetzt an der Reihe, aber mit seiner Zustimmung wird dieser Vortrag morgen Nachmittag stattfinden, an Stelle des Vortrages von Herrn Schaum, der abzureisen beabsichtigt. Ich teile gleichzeitig mit, dass die Sitzung auch morgen Nachmittag im Physikalischem Institut stattfinden wird.

Herr Prof. Dr. **K. Elbs**-Giessen:

VERFAHREN ZUR ELEKTROCHEMISCHEN DARSTELLUNG DES AMMONIUM-PLUMBICHLORIDS.

Auf rein chemischem Wege ist die Gewinnung des Bleitetrachlorids und seiner Abkömmlinge umständlich und unausgiebig (Friedrich, Ber. **26**, 1434 [1893]). Elektrochemisch lassen sich nach den Versuchen von Foerster (Z. Elch. **3**, 525 [1897]) kleine Mengen von Ammoniumplumbichlorid leicht herstellen; wegen der geringen Löslichkeit des Chlorbleies in Salzsäure kann man jedoch, wie Foerster selbst angiebt, auf diese Weise nicht wohl grössere Mengen gewinnen. Es liegt nun nahe, den nämlichen Weg einzuschlagen, welcher K. Elbs und F. Fischer (Z. Elch. **6**, 46 [1899] und **7**, 343 [1900]) zu einer brauchbaren Darstellung des Plumbisulfats geführt hat, nämlich mit einer Bleianode Salzsäure bestimmter Konzentration bei geeigneter Stromdichte und Temperatur zu elektrolysieren. In dieser Richtung angestellte Versuche sind erfolglos geblieben; das Blei ging stets wesentlich als zweiwertiges Ion in Lösung, auch wenn der Elektrolyt ausser Salzsäure Alkalichloride gelöst enthielt.

Dagegen gelingt die Bildung von Bleitetrachlorid gut, wenn man gleichzeitig eine Kohlenanode und eine Bleianode verwendet. Die Kohlenanode liefert das Chlor (die entladenen Cl'-Ionen), die Bleianode das Chlorblei (die $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen) und bei zweckmässiger Stromdichte an der einen und an der andern Anode, sowie geeigneter Verteilung des Gesamtstroms auf die beiden Anoden entweicht nur wenig freies Chlor, die Anodenlauge bleibt an Chlorblei gesättigt und die Plumbichloridbildung schreitet stetig fort. Die Versuche haben erwiesen, dass man praktisch der Kohlenanode $^3/_5$ des Gesamtstromes mit einer Stromdichte von 4 Amp. auf 1 qdm und der Bleianode $^2/_5$ des Stromes mit einer Stromdichte von 3 Amp. auf 1 qdm zu-

führt; durch Wasserkühlung wird die Anodenflüssigkeit auf Zimmerwärme erhalten.

Eine einfache Methode, um aus der salzsauren Lösung das reine Plumbichlorid abzuscheiden, fehlt noch. Am besten fällt man es in Gestalt seiner, dem Kaliumplatinchlorid analogen Doppelsalze aus, die zum Teil schon bekannt sind (Classen und Zakowski, Zeitschr. f. anorg. Chem. **4**, 100). Auf Zusatz konzentrierter saurer Lösungen salzsaurer Salze zur Anodenlauge scheiden sich diese komplexen Salze als gelbe, krystalline Niederschläge mehr oder minder vollkommen aus; besonders geeignet als Fällungsmittel sind Chlorammonium, salzsaures Pyridin und salzsaures Chinolin. Von den drei entsprechenden Doppelsalzen löst sich das Chinolinplumbichlorid in mässig verdünnter Salzsäure am schwersten und kann zur Bestimmung der Ausbeute bei der elektrochemischen Darstellung des Plumbichlorids benutzt werden.

Die Analogie der erwähnten Plumbichloridabkömmlinge mit denen des Bleidisulfats kommt auch in der weitgehenden Aehnlichkeit der Eigenschaften zum Ausdruck; Ammoniumplumbichlorid $(NH_4)_2 Pb Cl_6$ beispielsweise ist in Form und Farbe kaum zu unterscheiden von Ammoniumplumbisulfat $(NH_4)_2 Pb (SO_4)_3$.

Was die Beständigkeit der Plumbichloriddoppelsalze anbelangt, so ist sie grösser als man erwarten sollte. Im lufttrockenen Zustande erhitzt, beginnt deutliche Zersetzung beim Ammoniumplumbichlorid bei 220°, beim Pyridinplumbichlorid bei 212° und beim Chinolinplumbichlorid bei 167°.

Das Prinzip, welches bei der Gewinnung des Plumbichlorids zum Ziele geführt hat, nämlich die gleichzeitige Anwendung zweier verschiedener Anoden, einer (unpolarisierten) Lösungsanode und einer unangreifbaren Anode ist vielfacher Verwendung fähig.

Diskussion.

Herr Goldschmidt-Essen: Wie sind die beiden Anoden angeordnet, die Kohlenanode und die Bleianode? Gitterartig?

Herr Elbs-Giessen: Am besten sind die Kohlenanode unten, und die Bleianode als Draht oder Platte, wie man das will, oben. Dann kommt das Bleichlorid von oben nach unten, und das Chlor von unten nach oben. Es ist sehr einfach, sich das Tetrachlorid so herzustellen. Ich will die Doppelsalze hierherstellen, damit die Herren sie ansehen können.

Herr Nernst-Göttingen: Wenn das Verfahren so einfach ist, warum bilden die Salze sich nicht, wenn man direkt Chlor in eine Bleilösung einleitet? Ich meine, die Elektrizität spielt nur eine untergeordnete Rolle, wenn ich richtig verstanden habe.

Herr Elbs-Giessen: Gewiss, aber die chemische Darstellung ist unbequem und unausgiebig; wer damit gearbeitet hat, der wird die Erfahrung gemacht haben, dass es gar nicht einfach ist, eine erhebliche Menge von Blei-Tetrachlorid dadurch zu erhalten, dass man Bleichlorid und Chlor aufeinander wirken lässt in Lösung. Man bringt wenig Bleichlorid in Lösung, das Chlor geht einem durch, und das Verfahren ist unvollkommen, während das elektrochemische ganz bequem geht.

Herr van't Hoff-Charlottenburg: Sie haben Ihr Chlor auch im Status nascendi.

Herr Elbs-Giessen: Es wird wohl zum Teil darauf hinauskommen. Das Chlor hat man an der Anode im Entstehungszustand, wenn ich den Ausdruck gebrauchen darf, in einer gesättigten Bleichloridlösung.

Herr Nernst-Göttingen: Gerade das hat mich gewundert. Wir haben es eben nicht mehr im Entstehungszustand, wenn es diffundiert.

Herr Elbs-Giessen: Es ist doch anders. Das Wesentliche dabei ist, dass durch die Bleianode die Lösung immer an Bleichlorid gesättigt erhalten wird und infolgedessen die Kohlenanode immer ihr Chlor im Entstehungszustande an eine gesättigte Bleichloridlösung abliefert, was sonst auf rein chemischem Wege nicht leicht zu erreichen ist.

Herr Le Blanc-Karlsruhe: Ich möchte fragen: Verhält sich das Bleisalz des Kaliums ebenso wie

das Platinsalz des Kaliums? Es zerfällt doch beim Verdünnen mit Wasser?

Herr Elbs-Giessen: Es zerfällt beim Verdünnen mit Wasser.

Herr Le Blanc-Karlsruhe: Insofern ist doch ein Unterschied gegenüber dem Platinsalz vorhanden.

Herr Elbs-Giessen: Ja, unterscheiden kann man es natürlich leicht, aber die Analogie ist doch sehr auffällig.

Herr Hittorf-Münster: Ich möchte bemerken, dass die Methode von Elbs vielleicht noch aus einem andern Umstande sich so günstig bewährte. Das Blei und ebenso das Silber als Anode in Schwefelsäure geben Superoxyd direkt durch den Strom. Die Bleianode wird wahrscheinlich unter jenen Konjunkturen sich für die Bildung der höheren Stufe geneigter zeigen, als bei den gewöhnlichen chemischen Verhältnissen, wie Sie auch Bleisuperoxyde, die entsprechenden Sauerstoffverbindungen, bekommen, wenn Sie Blei als Anode in Schwefelsäure verwenden. Dieses Verhalten spielt auch eine Rolle unbedingt bei den Akkumulatoren. Das Silber verhält sich ebenso. Sie können Silber ganz mit schwarzem Superoxyd dabei bedeckt finden. Auf diese Sachen bin ich etwas näher eingegangen bei meinen Arbeiten über Passivität.

Herr Elbs-Giessen: Bei der Bleitetrachloridherstellung ist die Bleianode immer blank, und auch bei der Bildung von Bleibisulfat ist die Bleielektrode vollkommen blank, so blank, wie man sonst eine Bleiplatte überhaupt nicht zu sehen gewohnt ist. Sie sieht aus wie eine frisch amalgamierte Zinkplatte.

Herr Hittorf-Münster: Aber Sie können sie mit Bleisuperoxyd noch als Bleianode überziehen?

Herr Elbs-Giessen: Jawohl, wenn ich das thue, bildet sich das Bleibisulfat nur sehr schlecht.

Herr Hittorf-Münster: Ja, das wäre möglich, das weiss ich nicht.

Herr Elbs-Giessen: In dem Falle kann ich auch wohl den Grund wenigstens einigermaassen angeben: das Bleibisulfat wird leicht katalytisch zersetzt, wenn Bleisuperoxyd damit in Berührung kommt. Darum, wenn einmal die Zersetzung begonnen hat und ein bisschen Bleisuperoxyd dabei ist, dann wird das Disulfat rasch vollständig zerstört.

Herr Prof. Dr. **G. Bodländer**-Braunschweig:

ÜBER DIE CHEMIE DER CUPROVERBINDUNGEN.

Gemeinsam mit O. Storbeck habe ich in einer Reihe von Versuchen die Frage zur Entscheidung bringen wollen, ob die Cuproionen ein- oder zweiatomig sind, ob sie also die Formel $Cu^{\cdot}$ oder $Cu_2^{\cdot\cdot}$ besitzen, und welches das Entladungspotential der Cuproionen ist. Es ergab sich unzweideutig, dass die Cuproionen einatomig sind. Das entspricht der Stellung des Kupfers im periodischen System, in welchem das Kupfer unter den einwertigen Elementen steht. Das Quecksilber, welches ja anscheinend Verbindungen des gleichen Typus bildet wie Kupfer, ist auch in den Mercuroverbindungen nach Ogg ein zweiwertiges Element, indem die Mercuroionen die Formel $Hg^{\cdot} - Hg^{\cdot}$ besitzen. Auch das entspricht der Stellung des Elementes im System. Es ist das eine der in letzter Zeit selten gewordenen Bestätigungen dessen, was man nach dem periodischen System erwarten konnte. Das elektrolytische Potential des Cuprokupfers ist, auf Wasserstoff in normaler Wasserstoffionenlösung $= 0$ bezogen, $-0{,}454$ Volt. Cuprokupfer ist bei normaler Konzentration der Ionen — die allerdings nicht realisierbar ist — ein edleres Metall als Cuprikupfer, dessen Entladungspotential $-0{,}328$ ist. Bei kleineren Konzentrationen nähern sich die Entladungsspannungen beider Modifikationen des Kupfers; ist die Konzentration jedes der beiden Ionen $5 \cdot 10^{-5}$, so werden beide mit gleicher Spannung entladen. Sinkt die Konzentration tiefer, so wird das Cuprikupfer edler als das Cuprokupfer.

Die Löslichkeitsprodukte für die Cuprohaloïde nehmen entsprechend der von mir aufgestellten Regel mit der Entladungsspannung des Halogens ab. Sie betragen für

$CuCl$	$CuBr$	CuJ
$1{,}2 \cdot 10^{-6}$	$4{,}15 \cdot 10^{-8}$	$5{,}06 \cdot 10^{-12}$

Die Neigung zur Komplexbildung scheint der von Abegg und mir aufgestellten Regel zu widersprechen, nach der die Komplexbildung um so stärker sein müsste, je geringer die Elektroaffinität der Bestandteile des Komplexes ist. Nun löst sich Cuprochlorid ziemlich leicht in Chloridlösungen auf unter Bildung der Komplexionen $CuCl_2'$ in verdünnten, $CuCl''_3$ in konzentrierteren Lösungen. Cuprobromid ist weniger, Cuprojodid noch weniger in den Lösungen der entsprechenden Alkalihaloïde löslich. Die Neigung zur Komplexbildung muss aber nach der Grösse der Komplexkonstante beurteilt werden, welche für das Komplexion $CuCl_2'$ sich aus der Formel

$$\frac{(CuCl_2')}{(Cu^{\cdot})\,(Cl')^2} = k$$

ergiebt. Diese Konstante ist ausser durch die Löslichkeit in Alkalihaloïden auch durch die Löslichkeit im Wasser bedingt. Ihr Wert beträgt für:

$CuCl_2'$	$CuBr_2'$	CuJ_2'
$3{,}95 \cdot 10^4$	$1{,}1 \cdot 10^5$	$1{,}55 \cdot 10^8$

Er nimmt also vom Chlorid zum Jodid der Theorie entsprechend zu. Die freie Bildungsenergie der Cuprohaloïde lässt sich aus deren Löslichkeiten und dem elektrolytischen Potential des Cuprokupfers und der Halogene berechnen. Sie beträgt:

	Freie Bildungsenergie	Bildungswärme
$CuCl$	30000 cal.	32900
$CuBr$	22300 „	25000
CuJ	16600 „	16300.

Vorsitzender: Wir haben jetzt noch einen Vortrag, den von Herrn Professor Foerster, heute zu erledigen, und möchte ich ihm sogleich das Wort erteilen, um dann die beiden Vorträge zur Diskussion zu stellen.

Herren Prof. Dr. **F. Foerster** und Dr. **E. Müller**-Dresden:

ZUR KENNTNIS DER ELEKTROLYSE, ZUMAL DER ALKALICHLORIDE, AN PLATINIERTEN ELEKTRODEN.

(Aus dem elektrochemischen Laboratorium der Technischen Hochschule in Dresden.)

Meine Herren! Ehe ich zum Thema meines angekündigten Vortrages komme, bitte ich Sie um die Erlaubnis, einige Stücke des im elektrischen Ofen von der Acheson-Graphite Company in Niagara-Falls hergestellten Graphits Ihnen zur Besichtigung herumreichen zu dürfen. Dieses schöne Material hat mich im letzten Jahre mehrfach beschäftigt; ich habe kürzlich auf seinen hohen Wert zur Herstellung von Anoden für manche Zwecke hingewiesen. Heute kann ich Ihnen auch einen Bleistift aus künstlichem Graphit vorzeigen, den mir die genannte Firma als Muster ihrer Handelsware kürzlich zusandte. Ich habe die Ueberzeugung, dass — billige Kraft vorausgesetzt — die Einführung der Herstellung von künstlichem Graphit in Deutschland zu einer wertvollen Industrie werden würde.

Nunmehr gehe ich zu meinem eigentlichen Thema über.

1. Einleitung.

Die theoretischen Vorstellungen, zu denen die Herren Lorenz und Wehrlin[1]) bezüglich der anodischen Vorgänge bei der elektrolytischen Chloratbildung gelangten, beruhen wesentlich auf ihren Versuchen über den Einfluss der Platinierung der Anode auf den Verlauf der genannten Erscheinungen. Da sie hierbei zu Ergebnissen gelangten, welche mit der von uns vertretenen Auffassung über denselben Gegenstand schwer vereinbar waren, haben wir den von den genannten Forschern beobachteten Einfluss der Platinierung der Anode etwas eingehender verfolgt. Dabei war es wichtig, denselben auch bei anderen Elektrolyten zum Vergleich heranzuziehen. Ueber die gewonnenen Ergebnisse soll im folgenden berichtet werden.

---

1) Diese Zeitschr. **6**, 389, 408, 419, 437, 445, 461.

2. Die Platinierung.

Dass der Verlauf der Elektrolyse von Alkalichloridlösungen erhebliche Aenderungen erleidet, wenn man statt der meist benutzten glatten Platinanode eine platinierte nimmt, haben schon vielfache Versuche von Haber und Grinberg[1]), Wohlwill[2]), E. Müller[3]) und zuletzt diejenigen von Lorenz und Wehrlin gezeigt. Immer wieder aber haben sie dabei erkannt, dass die Art der Platinierung von grossem Einfluss auf den Gang der Erscheinungen ist. Es war daher wichtig, eine Art der Platinierung zu finden, welche immer leicht und sicher in gleicher Wirksamkeit wieder zu gewinnen war.

Dies gelingt, wenn man nach der Vorschrift von Lummer und Kurlbaum[4]) hergestellte, also 1 g krystallisierte Platinchlorwasserstoffsäure H_2PtCl_6, $6H_2O$ — 0,38 g Platin — und 0,008 g Bleiacetat in 30 ccm enthaltende Platinlösung anwendet und in dieser mit einer Stromdichte von 0,03 Amp/qcm 1 bis $1\frac{1}{2}$ Minuten lang die zu benutzende Elektrode platiniert. Der sammetartige, aber nicht schwammige, tief schwarze Ueberzug wird dann durch kurzes Abspülen und darauf folgendes, am besten über Nacht auszudehnendes Einhängen in eine grössere Menge destillierten Wassers gereinigt. Er erlaubt bei der Elektrolyse von Alkalichloridlösungen, wie von Schwefelsäure und Natronlauge, die unter bestimmten Bedingungen erhaltenen Ergebnisse bei Wiederholung derselben Elektrolyse wieder zu erhalten. Wenn im folgenden von Platinierung die Rede ist, so handelt es sich, wenn nichts anderes bemerkt ist, stets um einen nach dem beschriebenen Verfahren erzielten Platinüberzug.

Oft, zumal wenn man sehr glatte Platinbleche platiniert, fallen im Verlauf der Elektrolyse grössere oder kleinere Mengen des niedergeschlagenen Platinschwarz ab; man bringt dann die Elektroden wieder auf ihre anfängliche Wirksamkeit, wenn man nach der gegebenen Vorschrift etwa eine halbe Minute nachplatiniert.

1) Zeitschr. f. anorgan. Chemie **16**, 438.

2) Diese Zeitschr. **5**, 52.

3) Zeitschr. f. anorgan. Chem. **22**, 85.

4) Siehe Kohlrausch, Wiedemanns Annalen **60**, 315—331.

3. Wirkung der Platinierung der Anode auf den Verlauf der Elektrolyse neutraler Alkalichloridlösungen.

a) Versuche ohne Chromatzusatz.

Die Elektrolyse neutraler Alkalichloridlösungen mit platinierter Anode ist im hiesigen Laboratorium schon früher durchgeführt worden[1]). Es zeigte sich, dass, wenn die Platinierung nach Lummer und Kurlbaum eine Viertelstunde lang erfolgte, die Anode also mit schwammigem Platinschwarz überzogen war, die anodische Sauerstoffentwicklung stärker wurde als an glatter Anode und sogar Ozon auftrat. Diese damals in wenig regelmässiger Form aufgetretenen Ergebnisse wieder zu erhalten, ist nicht gelungen; sie dürfen daher als durch einen bisher nicht festzustellenden Nebeneinfluss gestört für die weiteren Erörterungen ausser Betracht bleiben.

Lorenz und Wehrlin fanden bei ihren Versuchen, dass bei der Elektrolyse einer neutralen Alkalichloridlösung ein Ueberzug der Anode mit Platinschwarz die Badspannung um etwa 0,5 Volt im Mittel gegenüber den bei Benutzung einer glatten Platinanode herrschenden Verhältnissen herabsetzt. Ferner tritt an einer platinierten Anode höchstens spurenweise gasförmiger Sauerstoff und Chlorat auf, zu einem Zeitpunkte der Elektrolyse, in welchem unter sonst gleichen Verhältnissen an glatten Anoden schon reichliche Mengen der genannten Produkte der Alkalichloridelektrolyse entstanden sind. Aus diesen Beobachtungen folgern Lorenz und Wehrlin, dass an platinierter Anode chlorsaure Salze bei der Elektrolyse von Alkalichloridlösungen nicht entstehen können.

Es erschien wichtig, angesichts der Mannigfaltigkeit der bezüglich platinierter Anoden auf unserem Gebiete gemachten Beobachtungen zu prüfen, ob die gewählte Art der Platinierung erlaubte, die Ergebnisse von Lorenz und Wehrlin wieder zu erhalten. 200 ccm einer gesättigten Lösung von sehr reinem Chlornatrium wurden bei 15° zwischen drei Elektroden elektrolysiert, von denen jede 60 × 25 mm mass. Die beiden äusseren, glatten Platinbleche bildeten die Kathoden, die innere war die platinierte Anode. Die Stromstärke betrug 2,0 Amp., d. h.

1) Zeitschr. f. anorgan. Chem. **22**, 85.

die Stromdichte 0,067 Amp/qcm, sie war also, während die übrigen Bedingungen die von Lorenz und Wehrlin benutzten waren, ein wenig grösser als die von diesen Forschern innegehaltene von 0,05 Amp/qcm, ein allerdings bedeutungsloser Unterschied. Dagegen wurden unsere Versuche länger ausgedehnt, als die von Lorenz und Wehrlin, da es wichtig erschien, zu untersuchen, ob thatsächlich, wie es bei ausbleibender Sauerstoffentwicklung und Chloratbildung zu erwarten war, das Hypochlorit in der Lösung an platinierter Anode so lange anwächst, bis so viel in jedem Augenblick an der Kathode reduziert, wie an der Anode gebildet, also die Stromausbeute Null erreicht würde. Es wurde die Elektrolyse 9 Stunden mit einer Unterbrechung über Nacht fortgesetzt und diese Pause zur Nachplatinierung der Anode benutzt. Ein ganz analoger Versuch wurde mit glatter Anode durchgeführt. Die allgemeine Anordnung der Versuche war die für die Verfolgung des Verlaufes der Alkalichlorid-Elektrolyse seit Fogh und Oettel typische.

Versuch Nr. 1. Anode platiniert.

Zeit seit Beginn des Versuchs in Stunden	Klemmenspannung in Volt	Reduktion in %	Sauerstoffentwicklung in %	Stromausbeute in %	Gramm Hypochlorit-*O* in 100 ccm des Elektrolyten	Gramm Chlorat-*O* in 100 ccm des Elektrolyten
1/2	3,49	31,2	0,4	68,4	0,116	0,007
1	3,50	48,1	0,7	51,2	0,196	0,000
1 1/2	3,49	59,4	1,5	39,1	0,268	0,000
2	3,52	65,4	0,8	33,7	0,304	0,004
2 1/2	3,51	69,2	0,8	30,0	0,344	0,010
3	3,49	71,5	1,2	27,3	0,376	0,008
3 1/2	3,47	—	1,1	—	0,413	0,010
4	3,52	71,9	1,2	26,9	0,424	0,027
4 1/2	3,52	75,1	1,2	23,7	0,424	0,040

Im Kupfervoltameter waren abgeschieden:
11,4 g *Cu* = 2,868 g Sauerstoff.
Im Elektrolyten entstanden 1,1363 g Sauerstoff = 39,6 % Stromausbeute, wovon etwa 1/10 zur Chloratbildung diente. Nach Wiederaufnahme des Versuches wurde die Zeit weitergezählt.

Zeit seit Beginn des Versuchs in Stunden	Klemmenspannung in Volt	Reduktion in %	Sauerstoffentwicklung in %	Stromausbeute in %	Gramm Hypochlorit-*O* in 100 ccm des Elektrolyten	Gramm Chlorat-*O* in 100 ccm des Elektrolyten
5	3,29[1]	—	—	—	0,456	0,040
6	3,51	84,3	2,0	13,7	0,468	0,076
7	3,52	84,5	2,5	13,0	0,464	—
8	3,52	86,1	2,3	11,6	0,464	0,136
9	3,43	85,8	3,0	11,2	0,452	0,159

Im Kupfervoltameter waren abgeschieden:
11,25 g *Cu* = 2,830 g Sauerstoff.
Im Elektrolyten entstanden: 0,0624 g Hypochloritsauerstoff = 2,2 % Ausbeute, 0,3278 g Chloratsauerstoff = 11,6 % Ausbeute.

1) Hat man die Elektrolyse einer hypochlorithaltigen Chloridlösung unterbrochen, so bedingt das Hypochlorit bei Wiedereinschaltung des Stromes zunächst für längere Zeit eine erhebliche Spannungserniedrigung, bis es an der Kathode so weit verarmt ist, als es unter den obwaltenden Umständen möglich ist.

Versuch Nr. 2. Glatte Anode.

Zeit seit Beginn des Versuchs in Stunden	Klemmenspannung in Volt	Reduktion in %	Sauerstoffentwicklung in %	Stromausbeute in %	Gramm Hypochlorit-*O* in 100 ccm des Elektrolyten	Gramm Chlorat-*O* in 100 ccm des Elektrolyten
1/2	3,93	29,2	2,2	68,6	0,108	0,000
1	4,11	42,8	2,4	54,8	0,176	0,001
1 1/2	4,12	53,1	3,1	43,8	0,248	0,013
2	4,19	57,8	4,3	37,9	0,276	0,032
3	4,20	61,1	4,9	34,0	0,324	0,053
3 1/2	—	70,1	5,9	24,0	0,360	—
4	4,22	70,7	6,2	23,1	0,360	0,074

Im Kupfervoltameter waren abgeschieden:
9,90 g *Cu* = 2,491 g Sauerstoff.
Im Elektrolyten entstanden: 0,9057 g Sauerstoff = 36,4 % Ausbeute, wovon etwa 1/5 zur Chloratbildung diente. Nach Wiederaufnahme des Versuches wurde die Zeit weitergezählt.

Zeit seit Beginn des Versuchs in Stunden	Klemmenspannung in Volt	Reduktion in %	Sauerstoffentwicklung in %	Stromausbeute in %	Gramm Hypochlorit-*O* in 100 ccm des Elektrolyten	Gramm Chlorat-*O* in 100 ccm des Elektrolyten
5	4,20	73,4	6,4	20,2	0,392	0,089
6	4,22	76,6	7,1	16,3	0,384	0,150
7	4,26	77,2	7,1	15,7	0,396	0,185
8	4,28	75,9	7,3	16,8	0,376	0,243

Im Kupfervoltameter waren abgeschieden:
9,85 g *Cu* = 2,478 g Sauerstoff.
Im Elektrolyten entstanden: 0,0378 g Hypochloritsauerstoff = 1,6 % Ausbeute und 0,391 g Chloratsauerstoff = 15,8 % Ausbeute.

Diese beiden Versuche bestätigen zunächst insofern den Befund von Lorenz und Wehrlin, als sie zeigen, dass die Klemmenspannung bei Benutzung einer glatten Anode mehr als 0,5 Volt höher liegt als bei Anwendung einer platinierten Anode, und dass zunächst an der letzteren kaum Sauerstoffgas und höchstens Spuren von Chlorat auftreten in einem Stadium der Elektrolyse, in welchem an glatter Anode von beiden schon viel mehr entsteht.

Die Ergebnisse des späteren Verlaufs der Elektrolyse mit platinierter Anode zeigen aber sehr deutlich die Unrichtigkeit der von Lorenz und Wehrlin aus ihren Versuchen gezogenen Schlussfolgerung, dass an platinierter Anode bei der Alkalichlorid-Elektrolyse kein Chlorat entsteht. Denn im zweiten Teil beider Versuche wird ungefähr derselbe Anteil der anodischen Stromarbeit zur Chloratbildung benutzt, obgleich hier der von Anfang an bestehende Unterschied in der Badspannung voll gewahrt bleibt. Um dieses Ergebnis möglichst sicher zu stellen, wurde mit der Anode, wie sie am Ende von Versuch 1 vorlag, ohne weiteres eine frische Chlornatriumlösung elekrolysiert und dabei genau wieder der Verlauf der Elektrolyse beobachtet wie zu Anfang von Versuch 1, also eine Verminderung der Wirksamkeit der Platinierung war nicht eingetreten.

Man sieht aber aus den gemachten Angaben, dass die von Lorenz und Wehrlin gewählten Arbeitsbedingungen ausserordentlich ungünstig für die Entscheidung der Frage, welchen Einfluss auf die elektrolytische Entstehung von Hypochlorit und Chlorat eine Platinierung der Anode ausübt, da bei der kleinen kathodischen Stromdichte stets so viel Hypochlorit wieder zerstört wird, dass überhaupt nur sehr kleine Anteile desselben für die Chloratbildung übrig bleiben. So interessant es gewiss ist, die kathodische Reduktion der unterchlorigsauren Salze zu verfolgen, so wichtig ist es für ein exaktes Studium der anodischen Vorgänge bei der Alkalichlorid-Elektrolyse, diese Reduktion möglichst auszuschliessen. Wir haben jetzt in dem von E. Müller[1]) gefundenen und in seiner Wirksamkeit genau erkannten Zusatz von neutralen Chromaten zum Elektrolyten ein treffliches Mittel, die Alkalichlorid-Elektrolyse von den Störungen der kathodischen Reduktion nahezu gänzlich freizumachen, ohne dass dadurch die anodischen Vorgänge in merklicher Weise beeinflusst werden.

b) Versuche mit Chromatzusatz.

Bei den folgenden Versuchen wurden meist 200 bis 220 ccm einer 5,1-fach normalen, also 29,8 g *NaCl* in 100 ccm enthaltenden Chlornatriumlösung oder eine solche von $^1/_3$ dieser Konzentration benutzt, wobei stets auf 100 ccm des Elektrolyten 0,2 g gelbes Kaliumchromat zugefügt wurden. Die Stromwirkung wurde stets auf eine so lange Zeit ausgedehnt, dass am Ende der Elektrolyse auf die Chloratbildung der wesentliche Teil der anodischen Stromarbeit entfiel, d. h. bis die Hypochloritkonzentration einen konstanten Wert erreichte. Die erhaltenen Versuchsergebnisse sind in folgendem zusammengestellt, wobei von den gasanalytisch gefundenen Zahlen der Raumersparnis wegen nur Werte für die anodische Sauerstoffentwicklung aufgeführt werden; da die Reduktion stets nur sehr kleine und wenig veränderliche Beträge aufweist, so erhält man die gasanalytisch gefundenen Stromausbeuten sehr angenähert, wenn man die Werte für Sauerstoffentwicklung von 100 abzieht.

1) Diese Zeitschr. **5**, 469 und **7**, 398.

c) Besprechung der Versuche.

Diese Versuche lassen keinen Zweifel darüber, dass Lorenz und Wehrlin sich in ihrer Ansicht über den Einfluss der anodischen Platinierung auf die elektrolytische Chloratbildung im Irrtum befinden. Sie zeigen vielmehr, dass, obgleich die Platinierung der Anode eine Spannungsverminderung von mehr als

A. Versuche mit 5,1-fach normaler *NaCl*-Lösung.

I. Bei der konstanten Stromstärke von 2 Amp., d. h. $D_A = 0{,}067$ Amp/qcm.

1. Temperatur 12 bis 13°.

	Versuch Nr. 3. Anode platiniert.				Versuch Nr. 4. Anode glatt.			
Zeit nach Beginn der Elektrolyse in Stunden	Badspannung in Volt	Anodische Sauerstoffentwicklung in % der Stromarbeit	Gramm Hypochloritsauerstoff in 100 ccm	Gramm Chloratsauerstoff des Elektrolyten	Badspannung in Volt	Anodische Sauerstoffentwicklung in % der Stromarbeit	Gramm Hypochloritsauerstoff in 100 ccm	Gramm Chloratsauerstoff des Elektrolyten
$^1/_2$	3,23	1,2	0,124	0,00	3,91	2,8	0,124	0,00
1	3,24	1,5	0,240	0,00	3,90	3,4	0,228	0,008
$1^1/_2$	3,24	1,1	0,360	0,00	3,98	5,5	0,324	0,023
2	3,32	2,6	0,460	0,00	4,02	9,5	0,408	0,047
$2^1/_2$	3,35	3,1	0,572	0,00	4,08	11,2	0,488	0,071
3	3,40	6,6	0,656	0,033	4,08	16,3	0,548	0,103
$3^1/_2$	3,42	16,6	0,712	0,081	4,09	22,3	0,596	—
4	3,46	31,5	0,748	0,137	4,10	27,3	0,616	0,216
$4^1/_2$	3,51	29,1	0,736	0,222	4,08	34,1	0,600	0,301
5	3,58	29,1	0,760	0,283	4,11	28,6	0,624	0,354

Im Kupfervoltameter abgeschieden:

Versuch Nr. 3:

12,25 g *Cu* = 3,082 g Sauerstoff.

Durch Elektrolyse gebildet:

Hypochloritsauerstoff . . . 1,809 g = 58,7 % Ausbeute
Chloratsauerstoff . . . . 0,721 „ = 23,4 „ „
Insgesamt 2,530 g = 82,1 % Ausbeute

Versuch Nr. 4:

12,20 g *Cu* = 3,069 g Sauerstoff.

Durch Elektrolyse gebildet:

Hypochloritsauerstoff 1,527 g = 49,7 % Ausbeute
Chloratsauerstoff . . 0,836 „ = 27,3 „ „
Insgesamt 2,363 g = 77,0 % Ausbeute

2. Temperatur 50^0.

Versuch Nr. 5. Anode platiniert. — Versuch Nr. 6. Anode glatt.

Zeit nach Beginn der Elektrolyse in Stunden	Bad-spannung in Volt (Nr. 5)	Anodische Sauerstoffentwicklung in % der Stromarbeit (Nr. 5)	Gramm Hypochloritsauerstoff in 100 ccm des Elektrolyten (Nr. 5)	Gramm Chloratsauerstoff in 100 ccm des Elektrolyten (Nr. 5)	Bad-spannung in Volt (Nr. 6)	Anodische Sauerstoffentwicklung in % der Stromarbeit (Nr. 6)	Gramm Hypochloritsauerstoff in 100 ccm (Nr. 6)	Gramm Chloratsauerstoff des Elektrolyten (Nr. 6)
$\frac{1}{2}$	2,87	2,9	0,116	0,012	3,60	6,3	0,116	—
1	2,88	2,9	0,228	0,023	3,61	8,6	0,196	0,023
$1\frac{1}{2}$	2,89	5,2	0,324	0,030	3,61	13,3	0,264	0,05
2	2,91	11,2	0,392	0,053	3,63	19,9	0,308	0,110
$2\frac{1}{2}$	2,93	17,0	0,432	0,124	3,65	25,1	0,340	0,153
3	2,94	26,4	0,432	0,219	3,66	30,0	0,352	0,219
$3\frac{1}{2}$	2,97	26,6	0,444	0,282	3,67	30,4	0,352	0,300
4	2,97	28,3	0,444	—	3,68	29,9	0,352	0,380
$4\frac{1}{2}$	2,97	27,7	0,444	0,413	3,68	30,1	0,352	0,440

Im Kupfervoltameter abgeschieden:

Versuch Nr. 5: 10,95 g *Cu* = 2,755 g Sauerstoff.

Im Elektrolyten entstanden:

Hypochloritsauerstoff . . 1,095 g = 39,7 % Ausbeute
Chloratsauerstoff . . . . 0,988 „ = 35,8 „ „
Insgesamt 2,083 g = 75,5 % Ausbeute

Versuch Nr. 6: 10,85 g *Cu* = 2,730 g Sauerstoff.

Im Elektrolyten entstanden:

Hypochloritsauerstoff 0,869 g = 31,8 % Ausbeute
Chloratsauerstoff . . 1,054 „ = 38,6 „ „
Insgesamt 1,923 g = 70,4 % Ausbeute

II. Bei wechselnder Stromdichte.

Temperatur 13^0; Lösungsvolumen 150 ccm; Anode stets platiniert.

Versuch Nr. 7. Stromstärke 0,5 Amp. D_A = 0,0083 Amp/qcm. Badspannung 2,25 bis 2,36 Volt.

Versuch Nr. 8. Stromstärke 5 Amp. D_A = 0,083 Amp/qcm.

Zeit seit Beginn des Versuches in Stunden (Nr. 7)	Ampèrestunden auf 100 ccm des Elektrolyten	Anodische Sauerstoffentwicklung in % der Stromarbeit	Gramm Hypochloritsauerstoff in 100 ccm des Elektrolyten	Gramm Chloratsauerstoff in 100 ccm des Elektrolyten	Zeit seit Beginn des Versuches in Stunden (Nr. 8)	Ampèrestunden auf 100 ccm des Elektrolyten	Anodische Sauerstoffentwicklung in % der Stromarbeit	Gramm Hypochloritsauerstoff in 100 ccm des Elektrolyten	Gramm Chloratsauerstoff in 100 ccm des Elektrolyten
$1\frac{1}{4}$	0,42	0,7	0,114	0,00	$\frac{1}{4}$	0,80	0,7	0,266	—
$2\frac{1}{4}$	0,75	1,5	0,220	0,00	$\frac{1}{2}$	1,67	1,8	0,528	—
$4\frac{1}{2}$	1,50	5,5	0,420	0,022	1	3,33	19,1	0,872	0,134
$6\frac{1}{4}$	2,08	12,2	0,544	0,098	$1\frac{1}{2}$	5,00	34,6	0,888	0,501
$8\frac{1}{4}$	2,75	21,3	0,620	0,187	2	6,66	34,7	0,860	0,881
$23\frac{1}{4}$	7,75	30,8	0,610	1,247	3	10,00	34,5	0,870	1,655
$25\frac{1}{4}$	8,3	30,0	—	—	—	—	—	—	—

Im Kupfervoltameter abgeschieden:

Versuch Nr. 7: 15,12 g *Cu* = 3,804 g Sauerstoff.

Im Elektrolyten entstanden:

Hypochloritsauerstoff . 0,917 g = 24,1 % Ausbeute
Chloratsauerstoff . . 1,874 „ = 49,5 „ „
Insgesamt 2,791 g = 73,6 % Ausbeute

Versuch Nr. 8: 19,3 g *Cu* = 4,855 g Sauerstoff.

Im Elektrolyten entstanden:

Hypochloritsauerstoff . 1,249 g = 25,7 % Ausbeute
Chloratsauerstoff . . 2,377 „ = 49,0 „ „
Insgesamt 3,626 g = 74,7 % Ausbeute

B. Versuche mit 1,7-fach normaler *NaCl*-Lösung.

Stromstärke 0,5 Amp.; D_A = 0,0083 Amp/qcm. Volumen des Elektrolyten 170 ccm.

1. Temperatur 14^0.

Versuch Nr. 9. Anode platiniert. — Versuch Nr. 10. Anode glatt.

Zeit seit Beginn des Versuches in Stunden (Nr. 9)	Klemmenspannung in Volt	Anodische Sauerstoffentwicklung in % der Stromarbeit	Gramm Hypochloritsauerstoff in 100 ccm des Elektrolyten	Zeit seit Beginn des Versuches in Stunden (Nr. 10)	Klemmenspannung in Volt	Anodische Sauerstoffentwicklung in % der Stromarbeit	Gramm Hypochloritsauerstoff in 100 ccm des Elektrolyten
$1\frac{1}{4}$	2,41	1,8	0,124	$1\frac{1}{4}$	—	5,6	0,092
—	—	—	—	$1\frac{2}{3}$	3,34	8,7	—
$2\frac{1}{4}$	—	3,2	0,204	$2\frac{1}{4}$	—	10,0	0,168
$3\frac{1}{4}$	2,47	5,1	0,284	$3\frac{1}{4}$	3,38	14,8	0,224
$4\frac{1}{4}$	—	9,8	0,352	—	—	—	—
$5\frac{1}{4}$	—	12,6	—	$5\frac{1}{4}$	—	26,0	0,288
$7\frac{1}{4}$	—	27,7	0,488	$7\frac{1}{4}$	—	32,9	0,300
$8\frac{1}{4}$	2,59	30,4	—	$8\frac{3}{4}$	3,38	33,8	—
25	—	33,2	0,480	$23\frac{3}{4}$	—	33,9	0,280
$26\frac{1}{2}$	—	33,8	0,476	$25\frac{1}{4}$	3,54	34,5	0,288

Im Kupfervoltameter abgeschieden:

Versuch Nr. 9: 16,02 g *Cu* = 4,030 g Sauerstoff.

Im Elektrolyten entstanden:

Hypochloritsauerstoff . 0,776 g = 19,2 % Ausbeute
Chloratsauerstoff . . 2,065 „ = 51,3 „ „
Insgesamt 2,841 g = 70,5 % Ausbeute

Versuch Nr. 10: 15,59 *Cu* = 3,922 g Sauerstoff.

Im Elektrolyten entstanden:

Hypochloritsauerstoff . 0,469 g = 12,0 % Ausbeute
Chloratsauerstoff . . 2,187 „ = 55,7 „ „
Insgesamt 2,656 g = 67,7 % Ausbeute

2. Temperatur 50°.

Versuch Nr. 11. Anode platiniert. — Versuch Nr. 12. Anode glatt.

Zeit seit Beginn des Versuches in Stunden	Klemmenspannung in Volt	Anodische Sauerstoffentwicklung in % der Stromarbeit	Gramm Hypochloritsauerstoff in 100 ccm des Elektrolyten	Zeit seit Beginn des Versuches in Stunden	Klemmenspannung in Volt	Anodische Sauerstoffentwicklung in % der Stromarbeit	Gramm Hypochloritsauerstoff in 100 ccm des Elektrolyten
1¾	2,40	8,3	0,152	1½	—	12,4	0,092
2½	—	11,7	0,180	2¼	—	21,7	0,136
3¼	—	17,4	0,216	—	—	—	—
6¼	2,52	29,3	0,228	5¼	3,01	36,5	0,148
7¼	—	27,0	0,232	—	—	—	—
8¾	—	30,9	0,236	8¾	—	35,6	0,148
24¼	2,51	27,1	0,222	24¾	3,08	33,5	0,154

Im Kupfervoltameter abgeschieden:

Versuch Nr. 11		Versuch Nr. 12	
14,60 g *Cu* = 3,673 g Sauerstoff.		15,72 g *Cu* = 3,955 g Sauerstoff.	
Im Elektrolyten entstanden:		Im Elektrolyten entstanden:	
Hypochloritsauerstoff .	0,359 g = 9,8 % Ausbeute	Hypochloritsauerstoff .	0,254 g = 6,4 % Ausbeute
Chloratsauerstoff . .	2,236 „ = 60,9 „ „	Chloratsauerstoff . .	2,248 „ = 56,9 „ „
Insgesamt	2,595 g = 70,7 % Ausbeute	Insgesamt	2,502 g = 63,3 % Ausbeute

0,5 Volt ergiebt, die Chloratbildung in etwa der gleichen Stromausbeute an platinierter wie an glatter Anode erfolgt. Von Einfluss ist die Platinierung der Anode nur auf die der Chloratbildung vorausgehenden elektrolytischen Vorgänge.

Das Gepräge dieser Aenderungen tritt am besten durch Kurvenzeichnungen hervor; Fig. 169 stellt die Ergebnisse der Versuche 3 und 4, Fig. 170 die der Versuche 5 und 6 graphisch dar, wobei die ausgezogenen Linien sich stets auf die mit platinierten Anoden gewonnenen Bestimmungen, die gestrichelten Linien aber auf die glatten Anoden beziehen. Als Abscissen sind die Versuchszeiten aufgetragen, als Ordinaten die auf diese Zeiten bezüglichen Konzentrationen des Hypochlorit-, bezw. Chloratsauerstoffs in Gramm auf 100 ccm; der Maassstab für diese Kurven ist auf den linken Seiten der Figuren eingetragen. Um auch den Verlauf der anodischen Sauerstoffentwicklung in die Kurventafeln aufzunehmen, sind auch die für diese zu verschiedenen Zeiten aufgewandten Anteile der Stromarbeit als Ordinaten eingetragen: der Maassstab für diese Kurven befindet sich auf den rechten Seiten der Figuren.

Fig. 169.

Während nach Beginn der Elektrolyse an glatter Platinanode die Entwicklung von Sauerstoffgas von Anfang an sich bemerkbar macht und zunächst etwas langsamer, dann schneller dem späteren konstanten Werte zustrebt, hält sich bei niederer Temperatur an platinierter Anode anfangs die Sauerstoffentwicklung eine Zeit lang auf einem sehr niederen Werte, um dann schnell zu einem höheren, bald wieder konstant werdenden Betrage anzusteigen, welcher von dem an glatter Anode schliesslich sich einstellenden nur in geringfügigem Maasse verschieden ist.

In beiden Fällen erfolgt der Anstieg zum konstanten Endwert gleichzeitig mit dem Anwachsen des Hypochloritgehaltes. Dabei tritt auf das deutlichste wieder der schon so oft betonte Zusammenhang hervor, welcher zwischen der anodischen Sauerstoffentwicklung und dem Uebergange des Hypochlorits in Chlorat besteht Während an glatter Anode, entsprechend der alsbald einsetzenden Sauerstoffentwicklung, bald nach Beginn der Elektrolyse auch die Chloratbildung in geringem Umfange merklich wird und gewisse Anteile des Hypochloritsauerstoffs verbraucht, wird an platinierter Anode in den ersten Stadien der Elektrolyse keine nachweisbare Chloratmenge erzeugt, sondern ausschliesslich Hypochlorit. Dessen Konzentration erlangt daher hier eine an glatter Anode unter gleichen Arbeitsbedingungen noch nicht erreichte Höhe. Sowie durch die Anreicherung des Hypochlorits aber an platinierter Anode die Sauerstoffentwicklung einsetzt, erfolgt auch hier Chloratbildung, ganz wie an glatter Anode; der einzige Unterschied beider Anodenarten bezüglich der Chloratbildung ist also nur der, dass sie an platinierter Anode ein wenig später, bei etwas höherer Hypochloritkonzentration beginnt als an glatter Anode.

Diese Einflüsse der anodischen Platinierung auf den Verlauf der Elektrolyse neutraler Alkalichloridlösungen treten nicht immer so scharf hervor, wie man sie bei Benutzung eines konzentrierten und kalten Elektrolyten beobachten kann. Fig. 170 zeigt schon, wie Erwärmung auf 50^0 ein früheres Eintreten der anodischen Sauerstoffentwicklung und der Chloratbildung herbeiführt; noch mehr verwischen sich die Verhältnisse bei verdünnteren Lösungen, wie die Versuche 9 bis 12 zeigen. Stets aber behält doch die platinierte Anode die Eigentümlichkeit, anfangs eine geringere Sauerstoffentwicklung und das Zustandekommen einer höheren Hypochloritkonzentration zu veranlassen, als unter gleichen Umständen an glatter Anode möglich ist. Dieser Unterschied wurde immer wieder gefunden, mochte Konzentration des Chlorids, Stromdichte, Temperatur und Lösungsvolumen auch in sehr weiten Grenzen schwanken.

Das hierauf bezügliche, die Versuche Nr. 3 bis 12 ergänzende Beobachtungsmaterial wird später in einem anderen Zusammenhange mitgeteilt werden; hier sollte nur der wirklich typische Unterschied im Einfluss der beiden Elektrodenarten auf die Elektrolyse neutraler Alkalichloridlösungen festgestellt werden.

Fig. 170.

4. Katalytischer Einfluss des Platinschwarz auf Lösungen von Hypochloriten und von unterchloriger Säure.

Ehe man versuchen darf, die Beobachtungen an platinierten Anoden zur Theorie der anodischen Vorgänge bei der Alkalichlorid-Elektrolyse zu verwerten, ist es notwendig, festzustellen, dass sie nicht etwa rein chemischen Wirkungen des Platinmohrs auf Hypochloritlösungen zuzuschreiben sind. Dass diese davon katalytisch unter Sauerstoffentwicklung zerlegt werden, war schon Schönbein bekannt; ob dabei auch Chloratsauerstoff entsteht, ist unseres Wissens bisher nicht eingehender untersucht worden.

Eine dynamische Studie über den katalytischen

Einfluss des Platinmohrs lässt sich für die Umwandlung des Hypochloritsauerstoffs kaum so exakt durchführen, wie es für das dem in Rede stehenden Erscheinungsgebiet so benachbarte Wasserstoffsuperoxyd durch Bredigs[1]) und seiner Mitarbeiter Untersuchungen geschehen ist. Vor allem erschwert die Elektrolytnatur der Hypochloritlösungen die Benutzung so gut definierter Katalysatoren, wie es kolloïdale Platinlösungen sind. Ob diese Schwierigkeiten überwindbar sind, wurde nicht versucht, da es im vorliegenden Falle gerade auf das Verhalten des auf Platin niedergeschlagenen Platinmohrs ankam. Es wurden cylindrisch aufgerollte, nach der beschriebenen Vorschrift platinierte Platinbleche in die zu untersuchenden Hypochloritlösungen getaucht und die dadurch erfolgende Zersetzung nach ihrer Art und ihrem ungefähren zeitlichen Verlaufe analytisch verfolgt. Es entspricht dem Charakter dieser Versuchsreihen, wenn hier nur die Hauptergebnisse kurz zusammengefasst werden.

a) Verhalten des Hypochlorits. Etwa $^1/_3$-normale Lösungen von unterchlorigsaurem Natrium, welche durch überschüssiges Alkali höchstens $^1/_{100}$-normal sind, zerfallen unter dem Einfluss von Platinschwarz fast glatt unter Entstehung von Chlornatrium und Sauerstoffgas; die daneben stattfindende Umwandlung in Chlorat erstreckt sich höchstens auf Spuren des Hypochlorits. Die Geschwindigkeit der Katalyse wird nicht wesentlich geändert, wenn die Hypochloritlösung von Hause aus reichliche Mengen von Chlornatrium enthält, sie nimmt aber sehr erheblich ab, wenn die Lösung normal alkalisch ist. Eine fast neutrale Hypochloritlösung, deren Katalyse durch eine gegebene platinierte Platinfläche bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Stunden erfordert, ist unter sonst gleichen Verhältnissen bei 70^0 in wenigen Minuten zersetzt.

b) Verhalten der unterchlorigen Säure. Auf Lösungen von unterchloriger Säure, wie wir solche ja nach den früheren Untersuchungen über Alkalichloridelektrolyse stets an der Anode anzunehmen haben, wirkt Platinschwarz stets in der Weise ein, dass nebeneinander die Vorgänge:

$$HOCl = HCl + O \quad . \quad . \quad . \quad (a)$$

und

$$3\,HOCl = HO_3Cl + 2\,HCl \quad . \quad (b)$$

verlaufen. Die frei werdende Salzsäure giebt mit noch vorhandener unterchloriger Säure freies Chlor:

$$HOCl + HCl = H_2O + Cl_2 \quad . \quad . \quad (c)$$

Die Endprodukte der Umsetzung sind also Sauerstoff, Chlorsäure und Chlor.

Bei Anwendung von 0,28 bis 0,85 fach normalen Lösungen von $HOCl$ schwankten die Mengen des entstehenden Chloratsauerstoffs zwischen 15 und 24 %, die des Sauerstoffgases zwischen 33 und 27 % des verschwundenen Hypochloritsauerstoffs.

Wenn bei der Elektrolyse an platinierter Anode der Strom zu 100 % Hypochloritsauerstoff lieferte und die unterchlorige Säure an der Anode in dem Maasse, als sie sich bildete, vom Platinmohr katalytisch zersetzt würde, müsste also die anodische Sauerstoffentwicklung 33 bis 27 % der Stromarbeit ausmachen, d. h. so viel, wie bei den Elektrolysen thatsächlich beobachtet wurde. Dennoch kann aber von solcher rein chemischen Wirkung des Platinmohrs zur Deutung der anodischen Chloratbildung an platinierter Anode nicht die Rede sein, da einerseits der Betrag der durch katalytische Zersetzung eintretenden Chloratbildung viel zu gering ist, um die hohe Stromausbeute an diesen Verbindungen zu deuten, anderseits aber vor allem die Katalyse der unterchlorigen Säure durch Platinmohr viel zu langsam verläuft.

Dies ergiebt sich aus folgenden Beobachtungen, bei denen je 15 ccm von Lösungen der unterchlorigen Säure mit einem 4 cm hohen und 5 cm weiten, aussen und innen platinierten Platincylindermantel bei 13 bis 15^0 in Berührung gebracht und die während einer Stunde entwickelten Mengen von Sauerstoffgas aufgefangen wurden:

Versuch Nr.	Konzentration der unterchlorigen Säure	Die 15 ccm der Lösung enthielten Gramm Hypochloritsauerstoff	In 1 Stunde wurden entwickelt Kubikcentimeter Sauerstoff (reduziert auf 0^0 und 760 mm Druck)
13	0,28 n.	0,066 g	7,5 ccm
14	0,45 „	0,105 „	10,8 „
15	0,85 „	0,206 „	29,0 „

Selbst, wenn man einwendet, dass bei diesen Versuchen am Platinmohr stets eine kleinere Hypochloritkonzentration als in der Lösung herrschte, bei der Elektrolyse aber eher das Umgekehrte gelten würde, ist bei diesen Versuchen doch die sehr grosse Langsamkeit der

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **31**, 258.

Umsetzung immer noch dafür entscheidend, dass die katalytische Wirkung der anodischen Platinierung nicht zur Deutung der Erscheinungen bei der Alkalichloridelektrolyse an platinierter Anode heranzuziehen ist. Vor allem aber kommt in diesem Sinne der Umstand in Betracht, dass auch bei einer Hypochloritsauerstoff-Konzentration, welche, wie z. B. die in Versuch Nr. 14 benutzte, dem elektrolytisch erreichbaren Höchstwert nahe liegen, keine besonders erhebliche Steigerung in der Geschwindigkeit der Katalyse bemerkbar ist. Das müsste aber der Fall sein, wollte man das starke Ansteigen der Sauerstoffentwicklung bei der Elektrolyse in der Nähe der höchsten Hypochloritkonzentration auf katalytische Wirkung des Platinmohrs zurückführen.

Dem entspricht es, dass nach Unterbrechung der Elektrolyse einer hypochlorithaltigen neutralen Alkalichloridlösung an platinierter Anode die Sauerstoffentwicklung an ihr auf einen sehr geringen Betrag herabgeht, eben denjenigen, welcher der durch das Platinschwarz bewirkten katalytischen Zersetzung des Hypochlorits, bezw. der unterchlorigen Säure entspricht. Dabei kann man folgende Beobachtung machen: Hat man auch mit platinierten Kathoden, zumal in der Wärme, eine Zeit lang eine mit Chromat versetzte Chlornatriumlösung elektrolysiert, und unterbricht den Strom, so tritt an den noch mit Wasserstoff beladenen Kathoden zunächst kein Gas auf, bald aber, wenn aus ihnen der occludierte Wasserstoff durch die oxydierende Wirkung des Hypochlorits entfernt ist, tritt an den vorher kathodisch polarisierten Elektroden eine lebhafte Sauerstoffentwicklung auf, an dem aber bei der Elektrolyse als Anode benutzt gewesenen platinierten Platinblech ist diese nur träge. Da ein solcher Unterschied in der katalytischen Wirkung von Kathode und Anode vor der Elektrolyse nicht vorhanden war, hat also die Platinierung an der Anode in erheblichem Maasse ihre Fähigkeit, Hypochlorit katalytisch zu zersetzen, eingebüsst. Es erinnert das sehr an Bredigs Beobachtungen, dass z. B. Chlor die katalytische Bethätigung kolloïdalen Platins stark zu hemmen vermag.

Man wird jetzt nicht mehr zweifeln, dass bei der Elektrolyse neutraler Alkalichloridlösungen an platinierter Anode Sauerstoffentwicklung und Chloratbildung nur zum allergeringsten Teil auf der katalytischen Wirkung des Platinschwarz beruhe, also im wesentlichen durch die Elektrolyse hervorgerufen werden.

5. Die Spannungserniedrigung bei der Alkalichloridelektrolyse durch Platinierung der Anode.

Die oben mitgeteilten Versuche haben schon im allgemeinen die wichtige Beobachtung von Lorenz und Wehrlin bestätigt, dass schwarze Platinierung der Anode bei der Alkalichloridelektrolyse eine Verminderung der Klemmenspannung um mehr als 0,5 Volt herruft.

Ein grosser Teil jener Versuche wurde mit glatten Kathoden ausgeführt. An diesen verändert sich aber die Spannung im Verlaufe der Elektrolyse und kann schliesslich, wie auch Lorenz und Wehrlin fanden, etwa 0,4 Volt höher liegen, als unter gleichen Bedingungen an platinierten Kathoden. An solchen kann man, wie weiter unten noch eingehend zu beweisen ist, das Potential als konstant bei einer bestimmten Stromstärke ansehen. Das ist auch der Fall, wenn ein Depolarisator, wie Hypochlorit, anwesend ist, wenn man durch Chromatzusatz dafür sorgt, dass an der Kathode im wesentlichen nichts als Entwicklung von gasförmigem Wasserstoff erfolgt. Um den Einfluss der anodischen Platinierung auf die Spannungsverhältnisse bei der Alkalichloridelektrolyse möglichst sicher festzustellen, bedurfte es neuer Versuche, welche durchweg mit platinierten Kathoden anzustellen waren, zwischen denen sich als Anode bald ein glattes, bald ein platiniertes Platinblech befand.

Hielt man bei zwei solchen Parallelversuchen, bei denen selbstverständlich von dem gleichen Elektrolyten auszugehen war, Stromstärke und Temperatur sorgfältig konstant, so konnten die am Voltmeter abgelesenen Spannungsunterschiede bei beiden Versuchen nur auf die Aenderungen des anodischen Potentials zurückgeführt werden, welche der Ersatz der einen Anode durch die andere bedingt.

Bei den Versuchen dienten etwa 180 ccm einer Lösung, welche 28 g sehr reines Chlornatrium und 0,2 g gelbes Kaliumchromat in 100 ccm enthielt. Die Elektroden besassen, wie bei den früheren Versuchen, je 30 qcm

beiderseitige Oberfläche und standen 2 cm voneinander entfernt. Die Zelle wurde dauernd von Leitungswasser umflossen und dadurch dem Elektrolyten eine befriedigend konstante Temperatur von 9,5 bis 10° erteilt. Die Spannungsmessung geschah mit einem Präzisionsvoltmeter von Siemens & Halske, welches eine vorzügliche Dämpfung besitzt und bei einem Eigenwiderstand von 246,8 Ohm Spannungen bis 3 Volt auf 0,02, solche über 3 Volt bei einem Eigenwiderstande von 1234 Ohm bis auf 0,1 Volt abzulesen und Bruchteile dieser Grössen zu schätzen erlaubte.

Unterbricht man den elektrolysierenden Strom bei eingeschaltet bleibendem Voltmeter, so geht dessen Zeiger momentan auf einen Punkt zurück, welcher ganz scharf abgelesen werden kann, bevor der durch den Voltmeterwiderstand sich vollziehende Ausgleich dieses Spannungsunterschiedes seine allmähliche Verminderung veranlasst. Die so gefundene, unmittelbar nach Stromunterbrechung am Voltmeter abgelesene Spannung soll im folgenden mit p bezeichnet werden; es ist das also die von Lorenz und Wehrlin die „Entladungsspannung der Polarisation" genannte Grösse. Da bei unserer Versuchsanordnung der Zellenwiderstand gegen den Voltmeterwiderstand sehr klein ist, konnte man erwarten, dass bei der immerhin beträchtlichen Kapazität der verwendeten Elektroden die p-Werte der Polarisationsspannung ziemlich nahe kommen würden. Die erhaltenen Versuchsergebnisse sind im folgenden zusammengestellt. Zur Kennzeichnung des jeweiligen Standes der im Elektrolyten sich vollziehenden Aenderungen wurde von Zeit zu Zeit der Hypochloritgehalt bestimmt.

Die nachstehenden Versuche Nr. 16 bis 19 zeigen genauer als die früheren, Nr. 3 bis 12, den grossen Unterschied in der Badspannung welcher hervortritt, wenn man eine neutrale Chlornatriumlösung einmal an glatter und ein anderes Mal an platinierter Anode mit konstanter Stromstärke elektrolysiert. Schon oben wurde darauf hingewiesen, dass diese Differenz wesentlich eine solche im Anodenpotential sei. Es bedurfte jedoch des ausdrücklichen Beweises, dass diese schon an sich sehr wahrscheinliche Ansicht wirklich zutreffend sei.

Dazu wurde chromathaltige, 28prozentige, neutrale Chlornatriumlösung zwischen zwei, je 12 qcm grossen platinierten Platinblechen bei 11,5 bis 14° mit der Stromdichte 0,021 Amp/qcm, also mit der konstanten Stromstärke 0,3 Amp. elektrolysiert. Die Anode wurde zu dem Zwecke wie folgt hergestellt. Auf ein quadratisch geschnittenes Platinblech, von dem jede Fläche 12 qcm gross war, wurde in der Mitte ein an beiden Seiten offenes, 8 bis 10 cm langes und $^1/_2$ cm weites Glasrohr in der Weise angeschmolzen, dass es senkrecht auf der Fläche des Bleches stand. Das Stückchen Platinblech,

A. Versuche mit grösserer Stromdichte.

Stromstärke 2 Amp.; $D_A = 0{,}067$ Amp/qcm.

Versuch Nr. 16. Anode platiniert.

Zeit nach Beginn, bezw. Unterbrechung des Versuches	Klemmenspannung in Volt	p in Volt	Gramm Hypochloritsauerstoff in 100 ccm
$^1/_4$ Min.	2,70	—	—
$^1/_2$ „	2,77	—	—
1 „	2,78	—	—
2 „	2,78	—	—
4 „	2,78	—	—
8 „	2,80	—	—
13 „	2,82	—	0,09
24 „	2,84	2,22	0,143
75 „	2,86	—	—
$3^1/_4$ Std.	2,89	2,22	1,028
4 „	2,90	—	—
5 „	2,90	—	—
6 „	2,91	—	—
$7^1/_2$ „	2,92	2,22	1,056
$10^3/_4$ „	2,94	—	—
21 „	2,98	2,22	1,016
$25^1/_2$ „	3,00	—	—
$29^1/_2$ „	3,00	2,22	1,000

Der Strom wurde jetzt $^1/_2$ Minute in umgekehrter Richtung durch den Elektrolyten geschickt und dann wieder in der anfänglichen Richtung. Jetzt trat erst nach $2^1/_2$ Minuten an den Kathoden Wasserstoff auf.

Zeit	Klemmenspannung in Volt	p in Volt	Gramm Hypochloritsauerstoff in 100 ccm
$2^1/_2$ Min.	2,85	—	—
5 „	2,88	—	—
12 „	2,90	—	—
35 „	2,97	—	—
60 „	2,99	—	1,056

Jetzt wurde die Anode nachplatiniert und dann in die vorher benutzte Lösung wieder eingesetzt.

Zeit	Klemmenspannung in Volt	p in Volt	Gramm Hypochloritsauerstoff in 100 ccm
$2^1/_2$ Min.	2,75	—	—
4 „	2,79	—	—
8 „	2,82	—	—
10 „	2,84	—	—
15 „	2,88	—	1,024
17 „	2,89	—	—
18 „	2,92	2,22	—
22 „	2,97	—	—

Versuch Nr. 17. Anode glatt

Zeit nach Beginn, bezw Unterbrechung des Versuches	Klemmenspannung in Volt	p in Volt	Gramm Hypochloritsauerstoff in 100 ccm
$^1/_2$ Min.	2,90	—	—
1 „	2,90	—	—
2 „	2,91	—	—
3 „	2,94	—	—
5 „	2,99	—	—
10 „	3,16	—	—
20 „	3,37	—	—
40 „	3,45	—	—
60 „	3,54	—	0,314
92 „	3,58	—	—
2 Std.	3,60	—	0,560
$5^1/_2$ „	3,72	—	0,614
$8^1/_2$ „	3,76	—	0,648
23 „	3,90	—	—
25 „	3,92	—	—
29 „	3,96	2,20	0,640

Unmittelbar nach der zur Bestimmung von p vorgenommenen Stromunterbrechung wurde wieder eingeschaltet.

Zeit	Klemmenspannung in Volt	p in Volt	Gramm Hypochloritsauerstoff in 100 ccm
sofort	3,4	—	—
$^1/_2$ Min.	3,55	—	—
1 „	3,62	—	—
2 „	3,70	—	—
5 „	3,72	2,20	—

Da von den Kathoden Platinschwarz abgehalten war, wurden die Elektroden, nachdem die Anode ausgeglüht war, in neuen Elektrolyten eingesetzt.

Zeit	Klemmenspannung in Volt	p in Volt	Gramm Hypochloritsauerstoff in 100 ccm
sofort	2,80	—	—
$^1/_4$ Min.	2,85	—	—
1 „	2,87	—	—
2 „	2,87	2,22	—
5 „	2,93	—	—
7 „	3,00	—	—
10 „	3,13	2,22	—
—	—	—	—
—	—	—	—
—	—	—	—

B. Versuche mit kleinerer Stromdichte.
Stromstärke 0,5 Amp.;
$D_A = D_K = 0{,}017$ Amp/qcm.

Versuch Nr. 18. Anode platiniert. — Versuch Nr. 19. Anode glatt.

Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmen-spannung in Volt	Gramm Hypo-chlorit-sauerstoff in 100 ccm	Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmen-spannung in Volt	Gramm Hypo-chlorit-sauerstoff in 100 ccm
1/2 Min.	2,40	—	1 Min.	2,72	—
4 „	2,40	—	2 „	2,78	—
25 „	2,40	—	5 „	2,85	—
3 Std.	2,40	0,256	10 „	2,91	—
5 „	2,40	0,412	20 „	2,97	—
6 „	2,40	0,496	30 „	3,00	—
8 „	2,40	0,616	70 „	3,08	—
21 „	2,42	0,696	2 Std.	3,10	0,176
—	—	—	5 „	3,12	0,300
—	—	—	6 „	3,13	0,316
—	—	—	8 „	3,14	0,348
—	—	—	9 1/2 „	3,14	0,350
—	—	—	22 „	3,17	0,358

$p = 2{,}1$ Volt; das Voltmeter geht bald auf 2,0 Volt, von da an nur sehr langsam weiter herab.

$p = 2{,}10$ Volt; das Voltmeter fällt schnell und ohne hervortretende Anhaltspunkte.

welches so das Glasrohr an der Schweissstelle verschloss, wurde nunmehr ausgeschnitten und die Glas- und Metallränder nochmals im Gebläse verschmolzen, so dass kein Platin die Rohrwandung überragte. Das Glasrohr wurde schliesslich noch in geringer Entfernung vom Platinblech rechtwinklig umgebogen. In dieser Form konnte das an das Glasrohr angeschmolzene Blech in vertikaler Stellung als Elektrode angebracht werden. Die Stromzuleitung wurde einfach durch einen an das Blech angeschweissten Platindraht vermittelt. Durch das andere offene Ende des angeschmolzenen Glasrohres, welches aus dem Elektrolyten herausragte, wurde der Verbindungsheber zur Normalwasserstoffelektrode gesteckt, welche die von Wilsmore[1]) beschriebene Form hatte. Auf diese Weise konnte bei Stromdurchgang das Anodenpotential annähernd bestimmt werden. Die erhaltenen Ergebnisse zeigt der folgende Versuch Nr. 20.

Hält man hiermit die Konstanz der Klemmenspannung bei dem mit etwa der gleichen Stromdichte wie Versuch 20 ausgeführten Versuch 18 zusammen, so kann kein Zweifel bestehen, dass die für konstante Stromstärke angenommene Konstanz des Kathodenpotentials bei der Elektrolyse chromathaltiger Kochsalzlösung wirklich besteht, also die Aenderungen der Klemmenspannung auf solcher des Anodenpotentials beruhen.

1) Zeitschr. f. physik. Chem. 35, 291.

Versuch Nr. 20.

Zeit nach Beginn des Versuches	Anodenpotential in Zählung	Badtemperatur
1/4 Min.	— 1,836	—
1 „	— 1,843	—
2 „	— 1,842	—
7 „	— 1,843	11,6°
15 „	— 1,842	—
60 „	— 1,842	12,0°
4 1/2 Std.	— 1,847	12,9°
21 1/2 „	— 1,8475	13,7°

Betrachtet man die Versuche Nr. 16 bis 19 etwas näher, so zeigt sich zunächst, wenn die Anode platiniert ist, dass die bei niedriger Stromdichte beobachtete Konstanz der Klemmenspannung, also des Anodenpotentials, bei höherer Stromdichte nicht mehr zur Geltung kommt. Auf diesen merkwürdigen Unterschied werden wir weiter unten zurückkommen.

Für den Verlauf der Aenderung des Anodenpotentials an glatter Elektrode lehren die Versuche das Folgende: Geht man, wie es bei Versuch 17 geschah, von einer frisch ausgeglühten Anode aus, so liegt der Anfangswert der Badspannung in einer Höhe, wie sie auch an platinierter Anode zu beobachten ist, und behält diese auch in den allerersten Stadien der Elektrolyse bei. Aber schon nach wenigen Minuten steigt die Spannung erst schneller, dann immer langsamer, ohne auch nach langer Dauer der Elektrolyse ganz konstant zu werden. Unterbricht man nach geraumer Zeit den Strom und schaltet alsbald wieder ein, so ist jetzt die Badspannung um 0,5 Volt höher als bei Beginn der Elektrolyse, aber um etwa ebensoviel niedriger als unmittelbar vor der Stromunterbrechung; sie steigt dann langsam wieder an; bei einem, dem Versuch Nr. 17 ähnlich angeordneten bedurfte es 1 1/2 Stunden, bis der vor einer momentanen Stromöffnung bestehende Wert der Badspannung wieder erreicht war. Einen verhältnismässig hohen Anfangswert der Badspannung erhält man, wenn, wie es bei Versuch Nr. 19 geschah, eine schon als Anode in Chlornatriumlösung benutzte glatte Elektrode ohne vorhergehendes Ausglühen in einen neuen Elektrolyten übertragen und an ihr eine Elektrolyse begonnen wird.

Vergleicht man die nach etwa 10 Ampèrestunden bei den Versuchen Nr. 16 und 17, sowie Nr. 19 und 20 beobachtete Klemmenspannung, so ergiebt sich im ersten Falle, also bei der Stromdichte von 0,067 Amp/qcm, die Differenz von 0,82 Volt, im zweiten, bei der Stromdichte von 0,017 Amp/qcm, eine solche von 0,75 Volt. Zieht man aber bei den Versuchen Nr. 16 und 17 die nach etwa 50 Ampèrestunden erhaltenen Werte in Betracht, so beträgt der Spannungsunterschied 0,92 Volt. Besondere Versuche haben gelehrt, dass durch noch stärkere, d. h. schwammige Platinierung der Spannungsunterschied gegen eine glatte Anode keine nennenswerte Steigerung mehr erfährt, während grauschwarze oder gar graue Platinierung ihn erheblich vermindert.

Berechnet man für die bei obigen Versuchen herrschenden Bedingungen die Klemmenspannung, welche theoretisch erforderlich wäre, wenn die Zersetzungsspannung zu 2,23 Volt angenommen wird, und wenn 0,5 Amp. die Kochsalzlösung bei 10^0 passieren sollen, so findet man, da iW sich zu 0,094 Volt ergiebt, dafür 2,324 Volt, einen Wert, welcher demjenigen sehr nahe liegt, der erhalten wird, wenn alle Elektroden platiniert sind. An ihnen also herrschen diejenigen Spannungsverhältnisse, welche die Theorie erwarten lässt, an glatter Anode aber treten sehr starke Abweichungen davon auf.

So gross nun auch der Spannungsunterschied ist, der sich zwischen glatter und platinierter Anode zu erkennen giebt, solange Strom fliesst, so scheint er doch verschwunden zu sein in dem Augenblick, in welchem der Strom unterbrochen wird; an glatter wie an platinierter Anode geht unmittelbar nach Stromunterbrechung die Nadel des Voltmeters auf 2,2 Volt, den auch von anderer Seite[1]) festgestellten Wert der Polarisationsspannung einer neutralen normalen Kochsalzlösung, herab. Daraus geht hervor, dass unmittelbar nach Stromunterbrechung an glatter wie an platinierter Anode derselbe Zustand herrscht, der Spannungsanstieg an ersterer also an den Stromdurchgang gebunden ist.

1) Vergl. Oettel, Chem.-Zeitung **1894**, 69, und Lorenz, Zeitschr. f. Elektrochem. **4**, 247.

Die in diesem Abschnitte mitgeteilten Beobachtungen weichen in mehreren Punkten von denen ab, welche Lorenz und Wehrlin über den gleichen Gegenstand gemacht haben. So fanden diese Forscher fast stets die nach Stromunterbrechung eintretende Gegenspannung der Polarisation nahe zu 0,8 Volt. Es erklärt sich aber dieser von dem unsrigen so verschiedene Befund, wie auch ihre Messungen der Einzelpotentiale selbst deutlich zeigen, dadurch, dass bei ihnen das Kathodenpotential wesentlich durch den Hypochloritgehalt der Lösung bestimmt war, während die Kathode bei uns das undepolarisierte Wasserstoffpotential aufwies. Dass an der Anode, ob sie glatt oder platiniert ist, unmittelbar nach Unterbrechung des Stromes ein dem Chlorpotential sehr nahe liegendes Potential herrscht, haben Lorenz und Wehrlin aber ebenfalls gefunden und eingehend erörtert.

Eine zweite Abweichung, die sich in deren Ergebnissen von den unseren zeigt, besteht darin, dass bei Benutzung glatter Elektroden Lorenz und Wehrlin eine auch für lange Versuchsdauer sehr wenig veränderliche Klemmenspannung gefunden haben, jedenfalls nie auf die grossen und regelmässig verlaufenden Aenderungen stiessen, wie sie unsere Versuche Nr. 17 und 19 erkennen lassen. Der Grund hierfür ist darin zu suchen, dass sie — um die „Gegenspannung der Polarisation“ zu messen — den Strom sehr oft und in regelmässigen Intervallen unterbrachen, also die zur Ausbildung des von uns beobachteten vollen Spannungsanstieges erforderlichen Bedingungen ausschlossen. Die verhältnismässig geringe Versuchsdauer, welche Lorenz und Wehrlin anwandten, erlaubte ihnen auch nicht, denselben hohen Betrag des Spannungsunterschiedes zwischen glatter und platinierter Anode zu finden, zu dem wir gelangt sind.

Will man nun versuchen, in die Eigenart der an glatter Anode herrschenden Spannungsverhältnisse etwas näher einzudringen, so wäre es verfehlt, hierbei nur die Verhältnisse der Alkalichloridelektrolyse heranzuziehen; vielmehr muss man zu diesem Zwecke in Erwägung bringen, dass auch andere Elektrolyte, welche an der Anode kein Chlor, sondern nur Sauerstoff entwickeln, ganz ähnliche Aenderungen im

Anodenpotential an glatter und platinierter Anode ergeben, wie die vorbeschriebenen Chlornatriumlösungen.

6. Die Spannungserniedrigung bei Schwefelsäure-, Natronhydrat- und alkalischen Jodkaliumlösungen durch Platinierung der Anode.

a) Frühere und eigene Versuche über die Elektrolyse von Schwefelsäure und Natronlauge an glatter und platinierter Anode.

Bekannt und unter mannigfachen Gesichtspunkten[1]) studiert ist die Thatsache, dass eine platinierte, zumal eine mit Platinschwarz überzogene Platinfläche eine ungleich höhere Polarisationskapazität aufweist, als eine gleichgrosse glatte Platinfläche. Mit gutem Recht bringt man diese Erscheinung in Verbindung mit dem Umstande, dass platiniertes Platin ein viel grösseres

A. Versuche mit höherer Stromdichte.

Stromstärke 2 Amp. $D_A = 0{,}067$ Amp/qcm.

1. Elektrolyt 2 n.-H_2SO_4, Temperatur 9 bis 10°.

Versuch Nr. 21. Anode platiniert. — Versuch Nr. 22. Anode glatt.

Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmenspannung in Volt	*p* in Volt	Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmenspannung in Volt	*p* in Volt
sofort nach Stromschluss	2,20	—	sofort nach Stromschluss	2,6	—
1/2 Min.	2,26	—	1/2 Min.	2,7	—
1 „	2,28	—	1 „	2,73	—
2 „	2,30	—	2 „	2,76	—
3 „	2,31	—	3 „	2,77	—
5 „	2,32	—	5 „	2,79	—
10 „	2,34	—	15 „	2,85	—
15 „	2,36	—	23 „	2,87	—
20 „	2,37	—	30 „	2,88	—
30 „	2,38	—	130 „	2,88	—
60 „	2,40	1,84	230 „	2,88	1,64
80 „	2,41	—	—	—	—
16 1/2 Std.	2,43	1,87	—	—	—

Nach momentaner Stromunterbrechung stellt sich die Klemmenspannung sofort auf den unmittelbar vorher beobachteten Wert wieder ein.

Nach momentaner Stromunterbrechung geht die Spannung nahezu auf den Anfangswert zurück und braucht zum Wiederansteigen etwa dieselbe Zeit, welche vorher dazu nötig war.

2. Elektrolyt 2 n.-*NaOH*, Temperatur 10 bis 11°.

Versuch Nr. 23. Anode platiniert. — Versuch Nr. 24. Anode glatt.

Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmenspannung in Volt	*p* in Volt	Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmenspannung in Volt	*p* in Volt
sofort nach Stromschluss	2,22	—	sofort nach Stromschluss	2,8	—
1/2 Min.	2,30	—	1 Min.	3,05	—
1 „	2,33	—	1 1/2 „	3,17	—
2 „	2,35	—	2 „	3,20	—
5 „	2,40	1,76	3 „	3,30	—
8 „	2,44	—	7 „	3,37	—
20 „	2,49	—	11 „	3,39	—
30 „	2,52	—	15 „	3,40	—
60 „	2,55	1,88	20 „	3,40	—
100 „	2,59	1,91	30 „	3,41	—
150 „	2,61	1,93	60 „	3,41	—
240 „	2,645	1,96	12 1/2 Std.	3,39	1,65
6 Std.	2,67	—	—	—	—
7 „	2,68	—	—	—	—
9 „	2,70	—	—	—	—
11 „	2,72	—	—	—	—
24 „	2,76	2,06	—	—	—

Nach momentaner Stromunterbrechung stellt sich sofort die kurz vorher abgelesenen Klemmenspannung wieder ein.

Am Schluss dieses Versuches wurde der Strom 1/2 Minute gewendet und dann wieder in die alte Richtung geschaltet. Alsdann ergaben sich folgende Spannungen:

1/2 Min.	2,28	—
1 „	2,31	—
2 „	2,35	—
3 1/2 „	2,38	—
6 „	2,42	—
10 „	2,44	—
15 „	2,46	1,80

Nach momentaner Stromunterbrechung stellt sich der Wert 3,0 Volt als Klemmenspannung ein; diese steigt in 1/2 Minute auf 3,30 Volt und von da langsam in einigen Minuten auf den vorher erreichten Wert.

Absorptionsvermögen für Gase besitzt, als kompaktes Platin von glatter Oberfläche.

Ebenso ist bekannt, dass auch, wenn man statt der bei den oben erwähnten Untersuchungen meist benutzten sehr kleinen polarisierenden Ströme für lebhaftere Gasentwicklung ausreichende Stromstärken verwendet, die Polarisation an glatten Platinanoden beträchtlich höher ist als an platinierten; zuerst ist diese Thatsache, und zwar sowohl für die Kathode wie für die Anode, schon 1847 durch Poggendorff[1]) beobachtet worden. Später wurde sie, namentlich von Fromme[2]), eingehender erforscht, welcher u. a. feststellte, dass bei der Elektrolyse von Schwefelsäurelösungen mittlerer Konzentration die elektromotorische Gegenkraft bei Benutzung platinierter

1) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. 148, 143 und Jubelbd. 299; M. Wien, Wiedem. Ann. 58, 37; Gordon, Wiedem. Ann. 61, 1; Scott, Wiedem. Ann. 67, 388; Schönherr, Drudes Ann. 6, 116; Warburg, Drudes Ann. 6, 125.

1) Pogg. Ann. 70, 177.

2) Wiedem. Ann. 38, 362.

B. Versuche mit kleinerer Stromdichte.

Stromstärke 0,5 Amp.; $D_A = 0{,}017$ Amp/qcm.

1. Elektrolyt ist 2 n.-H_2SO_4; Temperatur 9 bis 10°.

Versuch Nr. 25. Anode platiniert.			Versuch Nr. 26. Anode glatt.		
Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmenspannung in Volt	p in Volt	Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmenspannung in Volt	p in Volt
sofort nach Stromschluss	1,7	—	sofort nach Stromschluss	2,27	—
1/2 Min.	1,79	—	1/2 Min.	2,28	—
1 „	1,80	—	1 „	2,30	—
2 „	1,82	—	2 „	2,31	—
3 „	1,84	—	6 „	2,33	—
4 „	1,85	—	10 „	2,34	—
5 „	1,86	—	23 „	2,36	—
15 „	1,91	—	33 „	2,36	—
33 „	1,94	—	53 „	2,37	—
39 „	1,95	1,74	80 „	2,39	—
70 „	1,99	1,78	2 Std.	2,40	—
2 Std.	2,02	—	4 „	2,41	—
4 „	2,06	1,84	5 „	2,42	—
6 „	2,07	—	6 „	2,41	—
7 „	2,07	—	7 „	2,41	—
8 „	2,075	—	8 „	2,415	—
22 „	2,107	—	22 1/2 „	2,415	1,74
26 „	2,11	—	—	—	—
33 „	2,115	—	—	—	—
46 „	2,120	1,90	—	—	—

Nach momentaner Stromunterbrechung kehrt das Voltmeter sofort in die vorher innegehabte Stellung zurück.

Nach momentaner Stromunterbrechung ist die Klemmenspannung 2,27 Volt; sie steigt in 1 Minute auf 2,32, in 15 Minuten auf 2,38, in 32 Minuten auf 2,39 und in 60 Minuten auf 2,40 Volt.

Elektroden 1,8 bis 1,9 Volt, bei blanken Elektroden aber 2,5 bis 3,0 Volt beträgt, dass ferner der Ersatz einer glatten Anode durch eine platinierte bei 1,2- bis 19,6-prozentiger Schwefelsäure die Polarisation um 0,4 bis 0,66 Volt erniedrigt, und dass diese Unterschiede nur in sehr geringem Grade von der Stromstärke abhängig sind.

Diese Erscheinungen treten, soweit jetzt unsere Erfahrungen reichen, allgemein ein, sobald irgend ein Wasserstoff- oder Sauerstoffgas entwickelnder Elektrolyt dem Einfluss des Stromes an unangreifbaren Elektroden ausgesetzt wird. Sie sind auch keineswegs an Platin gebunden, sondern treten immer wieder auf, sobald ein als Elektrode dienendes Metall einmal in kompakter, ein anderes Mal in einer dem Platinschwarz ähnlichen Form feinster Verteilung vorliegt[1]).

1) Vergl. z. B. E. Müller, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 26, 1; Strasser und Gahl, diese Zeitschr. 7, 11.

2. Elektrolyt ist 2 n.-$NaOH$, Temperatur 9 bis 10°.

Versuch Nr. 27. Anode platiniert.			Versuch Nr. 28. Anode glatt.		
Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmenspannung in Volt	p in Volt	Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmenspannung in Volt	p in Volt
sofort nach Stromschluss	1,8	—	sofort nach Stromschluss	2,20	—
1/2 Min.	1,84	—	1 Min.	2,41	—
1 „	1,855	—	2 „	2,49	—
2 1/2 „	1,88	—	3 „	2,57	—
4 „	1,89	—	4 „	2,63	—
6 „	1,91	—	6 „	2,72	—
10 „	1,94	—	10 „	2,77	—
23 „	1,99	—	20 „	2,88	—
30 „	2,01	—	35 „	2,935	—
50 „	2,04	—	40 „	2,94	1,7
60 „	2,05	—	Unmittelbar nach der Messung von p wurde wieder eingeschaltet		
80 „	2,07	1,84			
4 Std.	2,13	1,90			
6 „	2,15	—	sofort nach Stromschluss	2,5	—
21 1/2 „	2,225	1,98			
25 1/2 „	2,23	—	1 Min.	2,73	—
49 „	2,265	2,0	2 „	2,80	—
—	—	—	4 „	2,85	—
—	—	—	10 „	2,88	—
—	—	—	10 „	2,92	—
—	—	—	35 „	2,93	—
—	—	—	60 „	2,92	—
—	—	—	97 „	2,91	—
—	—	—	120 „	2,90	—
			150 „	2,90	—
			5 Std.	2,90	—
			6 „	2,89	—
			20 „	2,89	1,75

Obgleich auf dieses Erscheinungsgebiet auch von Ostwald[2]) in seiner Allgemeinen Chemie hingewiesen ist, scheint man doch, zumal über den hohen Betrag des Unterschiedes der Spannung an glatten und platinierten Platinelektroden nicht immer ganz unterrichtet. Deshalb sollen im folgenden zunächst einige auf die Elektrolyse von Schwefelsäure und Natronhydratlösungen bezügliche Versuche mitgeteilt werden, auf die Gefahr hin, dass wir manchem unserer Fachgenossen damit nichts Neues bringen. Vielleicht darf auch der Umstand, dass der Begriff der Platinierung bei früheren Versuchen wenig definiert war, es rechtfertigen, dass wir diesen Dingen etwas weiter nachgehen.

Bei den Versuchen wurde wesentlich auf die anodischen Erscheinungen Bedacht genommen, also stets mit platinierten Kathoden gearbeitet, einerseits um die Beobachtungen an die früher mit Alkalichloridlösungen erhaltenen anzuschliessen, anderseits weil die bekannte

2) Ostwald, Allg. Chem. 2, 1, 985 bis 987.

kathodische Aufrauhung glatten, wasserstoffentwickelnden Platins leicht die Erscheinungen trübt. Die Versuchsanordnung war dieselbe wie bei den Versuchen Nr. 16 bis 20; die Temperatur des Elektrolyten wurde durch Leitungswasser auf etwa 10⁰ gehalten. Zu bemerken ist nur, dass die Ermittelung der p-Werte bei Benutzung glatter Anoden hier nur zu ermöglichen war, wenn das Voltmeter auf den Widerstand von 1234 Ohm (und die Empfindlichkeit von 0,1 Volt) geschaltet war. Waren die Anoden platiniert, so ergab diese Stöpselung keine anderen Werte, als sie auch bei dem geringeren Widerstand und grösserer Empfindlichkeit zu beobachten waren.

Versuch Nr. 29.
Elektrolyt n. Natronlauge, Temperatur 16⁰.

Zeit nach Beginn der Elektrolyse	Klemmenspannung in Volt = K	Anodenpotential in Volt = A	Differenz der absoluten Zahlen $K - A$
10 Min.	2,04	— 1,798	0,242
36 „	2,085	— 1,839	0,246
47 „	2,12	— 1,872	0,248
60 „	2,14	— 1,896	0,244
$1^3/_4$ Std.	2,16	— 1,920	0,240
$2^3/_4$ „	2,185	— 1,941	0,244
8 „	2,23	— 1,987	0,243
23 „	2,31	— 2,044	0,266

Stromstärke 2,0 Ampère

Fig. 171.

Auch hier wurde durch einen besonderen Versuch, welcher ganz wie Nr. 20 ausgeführt wurde, festgestellt, dass an platinierter Kathode das Potential während einer Elektrolyse bei konstanter Stromstärke als unveränderlich gelten kann.

Da bei diesem Versuch die Differenz zwischen Klemmenspannung und Anodenpotential befriedigend konstant ist, muss das Gleiche vom Kathodenpotential gelten. Dem in den Versuchen Nr. 21 bis 28 hervortretenden Gange der Klemmenspannung darf also derjenige des Anodenpotentials parallel gesetzt werdem.

Die Ergebnisse der Versuche Nr. 21 bis 28 sind im Verein mit denen der entsprechenden Versuche Nr. 16, 17, 19 und 20 in den Kurventafeln Fig. 171 und 172 zusammengestellt, von denen die erstere, die bei höherer, die letztere die bei niederer Stromdichte gemachten Beobachtungen enthält. Hierbei sind als Abscissen Ampèreminuten, am Ende der Tafeln aber Am-

pèrestunden, als Ordinaten die gefundenen Klemmen-Spannungen eingetragen; die gestrichelten Kurven beziehen sich wieder auf glatte, die ausgezogenen auf platinierte Anoden.

Man sieht, im grossen und ganzen ist bei Lösungen von Schwefelsäure und Natronlauge der Einfluss der anodischen Platinierung auf die Klemmenspannung der gleiche wie bei Chlornatriumlösungen. Freilich treten im Verlauf der Spannungskurven auch einige nicht unwesentliche subjektive Eigentümlichkeiten der einzelnen benutzten Elektrolyte hervor.

sehr langsam sich immer reichlicher mit Sauerstoff belädt, wie es ja schon aus den Versuchen von Bose[1]) und auch einigen von Le Blanc[2]) erhellt. Da alsdann solche Beladungen sich auch nur sehr langsam wieder verlieren müssen, so giebt ein platiniertes Platinblech auch nur ganz allmählich das durch elektrolytische Sauerstoffbeladung ihm aufgezwungene Potential wieder auf, wie kürzlich erst Versuche von Fredenhagen[3]) gezeigt haben, und wie es unsere Beobachtungen bestätigen, nach denen auch nach starker Steigerung des Anoden-

Stromstärke 0,5 Ampère

Fig. 172.

potentials eine kurze Stromunterbrechung bei Wiedereinschaltung des Stromes genau diejenige Spannung wieder zu erhalten erlaubt, welche unmittelbar vor Oeffnung des Stromes bestand.

Will man die Sauerstoffbeladungen aus der Anode wieder entfernen, so gelingt dies nur dann vollständig, wenn man sie für kurze Zeit kathodisch polarisiert. An einer so behandelten Elektrode verläuft eine Elektrolyse von Schwefelsäure oder Natronlauge ganz so, als leitete man

b) Die Erscheinungen an der platinierten Anode.

Die Versuche Nr. 21, 23, 25 und 27 lehren, dass wenn Natronlauge oder Schwefelsäure bei Benutzung einer platinierten Anode der Elektrolyse unterliegen, immer steigende Polarisationsspannungen zu überwinden sind, und dass deren Anwachsen lediglich auf demjenigen des Anodenpotentials beruht. Dieses geht anfangs schnell, bald aber immer langsamer in die Höhe, wird jedoch auch nach langer Stromwirkung nicht völlig konstant.

Man wird wohl nicht fehl gehen, wenn man dieses Verhalten sauerstoffentwickelnder Anoden darauf zurückführt, dass das Platinschwarz nur

1) Zeitschr. f. physik. Chem. 38, 1.
2) Ebendaselbst 12, 351.
3) Zeitschr. f. anorgan. Chem. 29, 426.

den Vorgang an frisch platinierter Anode von vorne ein. Als Beispiel hierfür können die am Schluss von Versuch Nr. 23 angeführten Beobachtungen dienen.

Zwischen den von uns ermittelten p-Werten und den zugehörigen Beträgen der Klemmenspannung bestehen recht konstante Differenzen. Die Mittelwerte derselben sind in der folgenden Uebersicht I mit den auf Ueberwindung des Leitungs-Widerstandes der Lösungen in Anrechnung zu bringenden Spannungsbeträgen zusammengestellt. Hierbei ist angenommen, dass nur das durch die Anodenflächen gegebene Flüssigkeitsprisma (30 qcm × 2 cm) leitet; daraus folgt, da die Stromlinienstreuung vernachlässigt ist, dass die für die Grösse iW berechneten Beträge deren obere Grenzwerte sind. Als der bei unseren Versuchen so anzunehmende Widerstand der 2 n.—H_2SO_4 wurde 0,20 Ohm und der 2 n. — $NaOH$, 0,32 Ohm aus den vorhandenen Angaben ermittelt.

Uebersicht I.

Elektrolyt	Stromdichte in Amp/qcm	Differenz der Klemmenspannung und der p-Werte	iW	Δ
2 n.-H_2SO_4	0,067	0,56	0,40	0,16
2 n.-$NaOH$	0,067	0,68	0,64	0,04
2 n.-H_2SO_4	0,017	0,21	0,10	0,11
2 n.-$NaOH$	0,017	0,24	0,16	0,08

Aus den unter Δ sich findenden Angaben ersieht man, wie weit die Differenz von Klemmenspannung und p-Wert sich von dem auf Widerstandsüberwindung entfallenden Spannungsverbrauch noch mindestens unterscheidet. Das Vorhandensein dieser Beträge und ihre Steigerung mit der Stromstärke[1]) kann nicht überraschen, da man ja z. B. aus den Erfahrungen am Bleisammler weiss und es auch zu deuten vermag, dass das Potential einer arbeitenden Elektrode stets je nach dem Betrage der Stärke des Stromes etwas höher liegt, als dasjenige, welches die gleiche Elektrode nach Stromunterbrechung zeigt.

Zieht man die in der Uebersicht angeführten Differenzen der Klemmenspannungen und der p-Werte von den in den ersten Stadien der betr. Elektrolyse beobachteten Klemmenspannungen ab, so erhält man hier p-Werte, welche nahe an 1,68 Volt heranreichen, also den Mindestbetrag an Spannung, der nach der heutigen Ansicht erforderlich ist, um Wasserstoff- und Sauerstoffgas durch Entladung von $H^{\cdot}$ und OH'-Ionen aus Säuren oder Alkalien zu entwickeln. Die höheren p-Werte ergeben sich dann durch die Mehrarbeit, welche die Abscheidung der OH'-Ionen gegenüber dem steigenden Sauerstoffdruck in der Anode erfordert; sie ist also lediglich durch eine Aenderung in der Anode selbst bedingt.

Die aus den Nernst-Glaserschen Knickpunkten für glatte Elektroden ermittelten Werte der zur Durchführung praktischer Elektrolysen erforderlichen Mindestspannungen von 2,0 Volt für Natronlauge und 1,9 Volt für Schwefelsäure dürften also an platinierten Elektroden keine Gültigkeit haben. Hier kann man bei der stets benutzten Versuchsanordnung z. B. n. H_2SO_4 oder n. $NaOH$ viele Stunden mit 0,1 Amp. bei 10^0 elektrolysieren, ohne dass die Klemmenspannung 1,89 Volt übersteigt.

Bei der Elektrolyse von Natronlauge oder Schwefelsäure an platinierter Anode tritt in der Lösung keine Spur von aktivem Sauerstoff irgend welcher Form auf. In dieser Hinsicht besteht ein Gegensatz zwischen diesen Elektrolyten und neutraler Chlornatriumlösung. Denn hier entsteht von Beginn der Elektrolyse an ein starkes Oxydationsmittel, die unterchlorige Säure, an der Anode und bestimmt deren Potential. Die elektromotorische Wirksamkeit einer solchen Substanz stellt man sich ja so vor, als erzeuge sie sofort einen ihrer Natur und Konzentration entsprechenden Sauerstoffdruck in dem mit ihr in Berührung befindlichen Platinschwarz. Dieses braucht dann also sein Potential nicht erst langsam durch Beladung aus dem anodisch frei werdenden Sauerstoff zu steigern; hier also ist das hohe Potential nicht lediglich durch die Elektrode, sondern auch durch die Lösung bedingt.

Solange als kein allzu starker Verbrauch des Chloridgehalts des Elektrolyten eine nennenswerte Erhöhung des Anodenpotentials veranlasst, dürfen wir auch dem mit der Anode in Berührung befindlichen Hypochloritsauerstoff ein konstantes Oxydationspotential zuschreiben. Wir werden also bei der Chloridelektrolyse an platinierter Anode eine ganz konstante Klemmen-

1) Vergl. hierzu auch H. Jahn, Zeitschr. f. physik. Chem. 26, 385.

spannung erwarten. Bei niederer Stromdichte trifft dies, wie Versuch Nr. 18 lehrt, auch zu.

Die oben schon hervorgehobene Thatsache, dass bei höherer Stromdichte an platinierter Anode auch in Chlornatriumlösungen ein Anstieg der Klemmenspannung stattfindet, braucht nicht zu überraschen. Da hier das Anodenpotential von dem Oxydationsvermögen der die Anode unmittelbar bespülenden Lösung abhängt, so wird es um so höher sein, je reichlichere Mengen freier unterchloriger Säure eine höhere Stromdichte um die Anode anhäuft. Diese bei niederer Stromdichte kaum eintretenden Konzentrationsunterschiede gleichen sich nach Stromunterbrechung schnell genug aus, dass die beobachteten p-Werte trotz steigender Klemmenspannung immer dieselben sind, und zwar wieder diejenigen, welche bei niedriger Stromdichte beobachtet wurden. Eine Stütze findet diese Auffassung darin, dass auch nach vorübergehender kathodischer Polarisierung, ja sogar auch nach erneuter Platinierung der Anode die Spannung verhältnismässig schnell die unmittelbar vor dieser Behandlung innegehaltene Höhe wieder erreicht und nicht etwa der vom Beginn des Versuchs an beobachtete Anstieg der Klemmenspannung von neuem beginnt. Letzteres würde der Fall sein, wenn, wie bei Schwefelsäure oder Natronlauge, der Sauerstoffdruck in der Anode nur von dem an ihr frei werdenden Sauerstoff herrührt.

c) Die Erscheinungen an der glatten Anode.

Das Gepräge der Spannungskurven an glatter Anode ist für Schwefelsäure und Natronlauge demjenigen an platinierter Anode nicht unähnlich. Den im Anfange einer Elektrolyse an vorher ausgeglühter Anode stets eintretenden starken Anstieg der Spannung wird man kaum auf etwas anderes als auf eine Sauerstoffbeladung auch des glatten Platins zurückführen. Die geringe Kapazität desselben liesse dann die beobachtete schnelle Erreichung eines konstanten Endwertes nur erwarten.

Sehr auffallend ist es, dass gelegentlich im Beginn einer Elektrolyse die Klemmenspannung, wie es z. B. Versuch Nr. 28 zeigt, wie es aber auch in anderen Fällen sogar noch stärker beobachtet ist, gewissermassen über das Ziel hinausschiesst, ein Maximum erreicht und von diesem allmählich auf einen dann lange konstant bleibenden Betrag herabgeht.

Ein wesentlicher Unterschied der Erscheinungen an platinierter und glatter Anode liegt im Verhalten bei kurzer Stromunterbrechung. Während dort die vor einer solchen beobachtete Spannung bei Wiedereinschalten des Stromes sich sofort wieder einstellt, geht hier in kaum einer Sekunde der durch vorher, vielleicht eine Stunde dauernden Stromdurchgang geschaffene Zustand der Anode wieder ganz oder teilweise verloren, und es bedarf, wie z. B. in Schwefelsäure, jetzt etwa derselben Zeit wie vorher, um die frühere Höhe der Anodenspannung wieder zu erreichen, oder doch wenigstens, wie bei Natronlauge, zumal bei hoher Stromdichte, eines erheblichen Bruchteils der dazu anfangs gebrauchten Zeitspanne. Es kann also unter Umständen nicht gleichgültig sein, ob man an gasentwickelnder Anode mit mehr oder weniger häufig unterbrochenem oder mit ganz ununterbrochenem Strome eine Elektrolyse betreibt; es ist zu erwarten, dass man in geeigneten Fällen bald auf die eine, bald auf die andere Art besondere elektrolytische Wirkungen wird hervorrufen können.

Dem Umstande, dass an glatter Anode die gefundenen p-Werte erheblich niedriger sind, als sie an platinierter schliesslich erreicht werden, darf angesichts der geringen Kapazität glatter Anoden zunächst keine besondere Bedeutung zugeschrieben werden, wenngleich sie auch sich recht scharf kenntlich machen.

Bei der Elektrolyse von Chlornatriumlösungen tritt gegenüber der für Schwefelsäure und Natronlauge beobachteten Erscheinungen an glatter Anode der Unterschied hervor, dass die Klemmenspannung auch nach längerer Versuchsdauer keinen konstanten Wert erreicht, sondern dauernd ein wenig ansteigt. Die Vermutung, dass für diese Veränderlichkeit ähnliche Gründe massgebend sind, wie bei der an platinierter Anode bei hoher Stromdichte eintretenden Erhöhung der anodischen Spannung ist um so weniger von der Hand zu weisen, als auch an glatter Anode der im späteren Verlauf der Elektrolyse hervortretende Anstieg des Anodenpotentials bei höherer Stromdichte stärker zu beobachten ist als bei niederer Stromdichte.

d) Der Spannungsunterschied an glatter und platinierter Anode.

Die Gesamtheit der Versuche Nr. 16 bis 19 und 21 bis 28 hat dargethan, dass der Ersatz einer platinierten Anode durch eine gleich grosse glatte einen sehr erheblichen Mehraufwand an Spannung bei einer unter bestimmten Bedingungen auszuführenden Elektrolyse hervorruft, mag der Elektrolyt Schwefelsäure, Natronlauge oder Chlornatrium sein.

Diese Spannungsdifferenz ist ihrem Betrage nach nicht konstant. Im folgenden sind einige Werte derselben zusammengestellt. Nach ungefähr gleichem Stromverbrauch betrug der Unterschied:

bei der Stromdichte 0,067 Amp/qcm

nach 8 Amp.-Std. für Schwefelsäure 0,46 Volt,
„ 8 „ „ Natronlauge 0,755 „
„ 10 „ „ Chlornatriumlösung 0,82 „

bei der Stromdichte 0,017 Amp/qcm

nach 11 Amp.-Std. für Schwefelsäure 0,308 Volt,
„ 10 „ „ Natronlauge 0,665 „
„ 11 „ „ Chlornatriumlösung 0,75 „

Die Spannungsdifferenz zwischen glatter und platinierter Anode ist also bei den einzelnen Elektrolyten verschieden und hängt, bald mehr, bald weniger, von der Stromdichte ab. Sie bleibt ferner bei zwei parallelen Versuchen bei Schwefelsäure zu verschiedenen Zeitabschnitten einigermaassen konstant, bei Natronlauge und Chlornatriumlösung aber ändert sie sich erheblich mit der Zeit. So betrug der Unterschied der Anodenpotentiale für doppelt normale Natronlauge bei Versuch 23 und 24:

nach 1 Minute 0,72 Volt,
„ 20 Minuten 0,92 „
„ 60 „ 0,86 „
„ 240 „ 0,76 „
„ 11 Stunden 0,67 „

Es handelt sich hier offenbar um recht verwickelte Erscheinungen, um so mehr als auch die Konzentration nach Frommes Untersuchungen von erheblichem Einfluss auf den Betrag des Spannungsunterschiedes ist. Bei wechselnden Temperaturen sind die Verhältnisse noch nicht eingehend geprüft. Eine genauere Deutung der Erscheinungen ist zur Zeit noch nicht möglich, doch lässt sich eine gewisse Umgrenzung derjenigen Haupt-Gesichtspunkte geben, von denen aus eine weitere Förderung des Problems vielleicht unternommen werden kann.

e) Worauf beruht der Spannungsunterschied an glatter und platinierter Anode?

Bei Erörterung des Einflusses der Platinierung der Anode auf elektrolytische Vorgänge ist bei früheren Bearbeitungen dieser Frage mehrfach die Ansicht geäussert worden, dass die Platinierung einer glatten Elektrodenfläche lediglich eine sehr starke Vergrösserung derselben bedeute, dass also an platinierter Anode eine viel kleinere Stromdichte herrsche, mithin viel geringere Konzentrationsänderungen in der umgebenden Lauge eintreten, als wenn die gleiche Anode eine glatte Oberfläche besässe.

Man könnte geneigt sein, an diese an sich nicht unbegründete Vorstellung die Bedeutung des in Rede stehenden Spannungsunterschiedes anzuschliessen. Allein, die einfache Ueberlegung, dass dann z. B. ein Spannungsanstieg von 0,6 Volt an glatter Anode eine etwa 10^{10} fach geringere Konzentration eines einwertigen Ions als an platinierter Anode voraussetzen müsste, führt zu dem Schluss, dass nur ein Teil, und zwar vermutlich nur ein kleiner Teil, des Unterschiedes im Potential an glatter und platinierter Anode auf besonders starke Konzentrationsänderungen an jener zurückführbar sein dürfte. Die Möglichkeit, nach dieser Richtung eine experimentelle Klärung herbeizuführen, ist dadurch gegeben, dass man die auf der anodischen Gasentwicklung etwa beruhenden besonderen Erscheinungen ausschliesst und einen solchen Elektrolyten untersucht, welcher bei geeigneter Führung der Versuche an der Anode keinen freien Sauerstoff enstehen liess.

Als solcher diente eine alkalische Jodkaliumlösung, welche sowohl in Bezug auf Jodkalium, wie auf Kalihydrat normal war, und in welcher man bei Gegenwart von Chromat Kaliumjodat mit nahezu theoretischer Ausbeute elektrolytisch erzeugen kann. Die Versuchsanordnung war wieder dieselbe wie bei Versuch 16 bis 19, die Kathoden also stets platiniert, es wurde hier nur die Ermittelung der Klemmenspannung und der p-Werte ins Auge gefasst.

Versuch Nr. 30. Anode platiniert			Versuch Nr. 31. Anode glatt.		
Zeit nach Einschalten des Stromes	Klemmenspannung in Volt	p in Volt	Zeit nach Einschalten des Stromes	Klemmenspannung in Volt	p in Volt
Die Stromstärke betrug 0,1 Amp.; $D_A = 0{,}0033$ Amp/qcm.					
1/2 Min.	1,02	—	1/2 Min.	1,08	—
1 „	1,14	—	1 „	1,24	—
2 „	1,27	—	2 „	1,34	—
3 „	1,29	1,25	3 1/2 „	1,34	1,30
5 „	1,30	—	5 „	1,34	—
9 „	1,30	—	11 „	1,345	—
15 „	1,30	—	45 „	1,355	1,305
35 „	1,303	—	80 „	1,36	1,305
55 „	1,303	1,26	18 Std.[1])	1,37	—
Der Strom wurde auf 0,3 Amp. verstärkt; $D_A = 0{,}01$ Amp/qcm.					
1/4 Min.	1,39	—	1 Min.	1,43	—
2 „	1,39	—	15 „	1,44	—
8 „	1,39	—	20 „	1,445	—
22 „	1,39	1,28	28 „	1,445	—
32 „	1,395	—	50 „	1,455	1,32
60 „	1,395	1,285	70 „	1,46	1,32
Der Strom wurde auf 0,52 Amp. verstärkt; $D_A = 0{,}017$ Amp/qcm.					
1/4 Min.	1,475	—	1/4 Min.	1,51	—
3 „	1,475	—	1 „	1,515	1,33
7 „	1,477	1,30	20 „	1,525	—
22 „	1,477	1,30	40 „	1,54	1,34

In keinem Falle fand an der Anode eine nachweisbare Sauerstoffentwicklung statt.

Die Versuche Nr. 30 und 31 lehren, dass solange weder an glatter noch an platinierter Anode eine Sauerstoffentwicklung stattfindet, die anodische Spannung an jener nur sehr wenig höher liegt als an dieser, im vorliegenden Falle betrug die Differenz höchstens 0,07 Volt. Diese kann jetzt wohl kaum von etwas anderem herrühren, als von einer an glatter Anode sich in anderem Maasse als an platinierter vollziehenden Veränderung in der Zusammensetzung der die Anode umspülenden Lösung. Der Betrag der Differenz von 0,07 Volt deutet darauf hin, dass die Konzentration der Jodionen, deren Entladung hier allein in Frage kommt, an glatter Anode um etwa eine Zehnerpotenz geringer ist als an platinierter Anode, wenn man die Konzentration des unmittelbar an der Anode auftretenden freien Jods in beiden Fällen als gleich ansieht. Da aber diese wohl an glatter Anode grösser anzunehmen ist, dürfte die thatsächliche Verarmung an Jodionen hier in Wirklichkeit weniger betragen, als obiger Annahme entspräche. Dass der Unterschied in den p-Werten höchstens zu 0,04 Volt beobachtet wurde, liegt wohl daran, dass die an glatter Anode vorhandenen grösseren Konzentrations-Unterschiede sich sehr viel kürzere Zeit bei Stromunterbrechung in ihrem vollen Betrage erhalten, als die geringeren an platinierter Anode.

Die Polarisationsspannung ist hier wahrscheinlich diejenige einer Kette H_2 | n.-KOH | n.-KJ | J_2. Die Vorstellung, dass hier an der Anode freies Jod auftritt, könnte befremden angesichts der Alkalität des Elektrolyten. Jedoch bei fortgesetztem Stromdurchgang beobachtet man, dass allmählich ein ganz dünnes Netz von Jodatkryställchen die glatte Anode überzieht, ohne dass dadurch ein Mehrverbrauch an Spannung benötigt würde. Jetzt sieht man deutlich hinter dem Jodatschleier freies Jod auftreten, und der Wert für p liegt bei 1,36 Volt, d. h. 0,02 Volt höher als am Schluss von Versuch 31. Da das relative Potential für eine mit Jod gesättigte Jodkaliumlösung 0,52 Volt[1]) beträgt, so berechnet sich, wenn man eine solche Lösung an der Anode annimmt, für obige Kette eine E. K. von 1,32 Volt.

Vermindert man in einer konstant normalalkalischen Lösung fortgesetzt den Jodkaliumgehalt, so findet man, dass an platinierter Anode höchstens Spuren von Sauerstoff auftreten, wenn die Lösung in Bezug auf KJ 0,1 normal ist; dagegen ist die anodische Sauerstoffentwicklung schon reichlich, wenn der Elektrolyt durch Jodkalim nur 0,02 normal ist. Es erschien von Interesse, auch für solche alkalischen Jodkaliumlösungen, deren Zusammensetzung gerade den Beginn der anodischen Sauerstoffentwicklung erwarten liess, das Verhalten an platinierter und glatter Anode festzustellen. Dazu wurde eine 0,1-normale Jodkaliumlösung, die also wieder normal-alkalisch war, gewählt und mit der anodischen Stromdichte von 0,0033 Amp/qcm bei Gegenwart von Chromat und mit platinierten Kathoden elektrolysiert. Die dabei bezüglich der Klemmenspannungen und der p-Werte gemachten Beobachtungen ergeben sich aus der folgenden Zusammenstellung.

Die zeitliche Aenderung der Klemmenspannung bei den Versuchen Nr. 30 bis 33, so-

1) Diese Messung ist einem ganz gleich verlaufenden Parallelversuch entnommen.

1) Vergl. Wilsmore, Zeitschr. f. physik. Chem. 53, 317.

Versuch Nr. 32. Anode platiniert.			Versuch Nr. 33. Anode glatt.		
Zeit nach Einschalten des Stromes	Klemmen-spannung in Volt	p in Volt	Zeit nach Einschalten des Stromes	Klemmen-spannung in Volt	p in Volt
$^1/_2$ Min.	1,05	—	$^1/_4$ Min.	1,38	—
1 „	1,22	—	$^1/_2$ „	1,39	—
1 $^1/_4$ „	1,30	—	1 „	1,40	1,34
2 „	1,31	—	4 „	1,425	—
3 „	1,32	—	8 „	1,62	—
5 „	1,32	1,25	8 $^1/_2$ „	1,91	—
10 „	1,32	—	10 „	2,00	1,19?
32 „	1,325	—	13 „	2,04	—
90 „	1,335	1,27	15 „	2,065	—
5 Std.	1,34	1,28	22 „	2,09	—
—	—	—	35 „	2,105	—
—	—	—	65 „	2,13	—
—	—	—	100 „	2,135	1,06?

Es tritt an der Anode höchstens eine Spur von Sauerstoff auf.

Nach 10 Minuten trat deutlich Sauerstoffgas an der Anode auf und entwickelte sich von da an dauernd weiter.

Fig. 173.

weit bei ihnen die Stromdichte 0,0033 Amp/qcm herrschte, ist in Fig. 173 graphisch dargestellt, wobei sich wieder die gestrichelten Kurven auf die platinierte Anode beziehen. Während die Kurven für 1,0 n.-*KJ* einander sehr nahe und parallel verlaufen, liegen für 0,1 n.-*KJ* die Kurven einander nicht unerheblich ferner, verlaufen aber auch hier für glatte und platinierte Anode zunächst fast horizontal. Während diese Richtung im letzteren Falle unverändert beibehalten wird, steigt an glatter Anode die Kurve bald an, erreicht der Wert von etwa 1,6 Volt, bei welchem an glatter Anode aus normaler Kalilauge anodisch Sauerstoff entwickelt werden kann, und indem nun Sauerstoff entweicht — sehr bald in einer etwa 10 % der anodischen Stromarbeit entsprechenden Menge — schnellt in kaum $^1/_2$ Minute die Klemmenspannung ähnlich in die Höhe, wie es bei der Elektrolyse reiner Natronlauge an glatter und vorher ausgeglühter Anode unmittelbar nach Stromschluss der Fall ist. Der spätere Spannungsanstieg entspricht dem sonst beobachteten Verhalten einer sauerstoffentwickelnden Anode. Im Verlauf erinnert diese Kurve sehr an diejenige, welche dem auf die Chloridelektrolyse bezüglichen Versuch Nr. 17 entspricht, wo auch, offenbar zunächst infolge mangelnder Sauerstoffentwicklung, die Klemmenspannung horizontal verläuft und erst dann schnell ansteigt.

Diese Versuche lassen keinen Zweifel darüber, dass in allen den Fällen, wo Ionen durch Elektrolyse der Anodenlauge entzogen werden, diese letzteren dicht an der Anode in Bezug auf diese Ionen viel verdünnter anzunehmen ist, wenn die Anode glatt ist, als wenn unter sonst gleichen Bedingungen die Elektrolyse an platinierter Anode stattfindet, und dass auch anodische Gasentwicklung diese Konzentrationsunterschiede nicht beseitigt. Umgekehrt findet dadurch die altbekannte Annahme eine Stütze, dass wenn die Anionen nach der Entladung alsbald wieder in den Elektrolyten zurückkehren, wie wir es bei der Elektrolyse vieler Sauerstoffsäuren annehmen, um eine glatte Anode auch bei lebhafter Sauerstoffentwicklung eine relativ konzentrierte Säurelösung anzunehmen ist, deren Existenz ja für gewisse elektrolytische Prozesse bedingend oder mindestens in hohem Grade förderlich ist, wie z. B. die Persulfat- oder Perchloratbildung, welche an platinierten Anoden ganz oder zum grössten Teil unterbleiben.

Anderseits aber lehren die Versuche, dass — falls es sich nicht etwa, zumal in Bezug auf Stromdichte, um ganz besondere Arbeitsbedingungen handelt — die Konzentrationsänderungen an der Anode nur einen ganz kleinen Teil des Spannungsunterschiedes an glatter und platinierter Anode zu deuten erlauben, und dass dieser zum grössten Teil erst hervortritt in dem Augenblick, in welchem an der Anode Sauerstoffgas zu entweichen beginnt, dass dieser

Spannungsunterschied also nur auftritt, wo an einer Elektrode Gasentwicklung stattfindet.

Man könnte hier alsbald an die von Caspari[1]) ermittelte „Ueberspannung" des Sauerstoffs denken. Diese war bei der höchsten von ihm benutzten Stromdichte in Schwefelsäure an glattem Platin 0,23 Volt höher als an platiniertem.

Man könnte also die in Rede stehende Spannungsdifferenz nur teilweise auf diese Erscheinung zurückführen, wobei man sich jedoch gegenwärtig halten muss, dass ihr damit wohl ein Name gegeben wäre, das Verständnis des Phänomens aber nicht gefördert wäre. Dass wir das vorliegende Beobachtungsmaterial nicht für ausreichend halten, um unsererseits diese Förderung zur Zeit vornehmen zu können, wurde schon betont. Doch erscheint es uns nicht überflüssig, auf folgende, wohl nicht unwichtige Seite der hier noch der Beantwortung harrenden Fragen hinzuweisen.

Seit Helmholtz[2]) nachwies, dass der elektrolytischen Gasentwicklung ähnliche Hindernisse sich entgegenstellen können, wie sie z. B. der Dampfentwicklung durch die Siedeverzüge bereitet werden können, hat man vielfach angenommen, dass die Gasentwicklung an glatten Anoden durch Ausbildung metastabiler Zustände erschwert würde, während an platinierter Anode hierzu keine Veranlassung bestände. Man muss sich hierbei aber erinnern, dass Helmholtz' Beobachtungen sich gerade auf solche Verhältnisse bezogen, bei denen die Gasentwicklung trotz mehr als ausreichender Spannung an glatter Elektrode ausblieb, und dass die Spannung sank, als die Gasentwicklung eintrat, ähnlich wie auch Siedeverzüge als beseitigt gelten, wenn dauernde Dampfbläschenbildung erfolgt.

Mag daher der Vergleich des Mehrverbrauchs an Spannung an gasentwickelnden glatten Elektroden mit den Siedeverzügen auch vielleicht nicht an allen Punkten ein glücklicher sein, so führt er doch zu einer Vorstellung über die Zustände an glatten Elektroden, welche auch von anderen Gesichtspunkten aus gelegentlich entwickelt ist[1]). Denn denkt man sich den vermuteten metastabilen Zustand an glatter Anode so, als ob der Anode eine gewiss sehr dünne Schicht komprimierten Sauerstoffgases adhäriert, so muss eine solche Gasschicht dem Strom einen Uebergangswiderstand entgegensetzen. Dann würde der Spannungsmehrverbrauch an glatter Elektrode auf die Ausbildung und die Ueberwindung dieses Widerstandes ganz oder teilweise entfallen, er würde dann höchstens zu einem Teil als zur Leistung chemischer Arbeit zur Verfügung stehende freie Energie in Rechnung zu ziehen sein.

Wenn auch das bei Stromunterbrechung festgestellte Verhalten der glatten Anode, sowie der an einer solchen nicht selten zu beobachtende, vorübergehende Spannungsanstieg auf ein Maximum gewiss nicht zu Ungunsten der oben erörterten Möglichkeit sprechen, so ist es doch auch denkbar, dass in der glatten Anode Sauerstoff in noch erheblich höherer Konzentration occludiert ist, als er schliesslich nach lange andauernder Beladung im platinierten Platin vorliegt. Dass auch ein solcher Zustand ein durchaus unbeständiger, schnell vergänglicher sein wird, ist kaum zweifelhaft. Würde hierauf allein der Spannungsanstieg an glatter Anode beruhen, so würde man die an der Anode verbrauchte Spannung vollständig als einen zur Leistung chemischer Arbeit verfügbaren Betrag an freier Energie ansehen dürfen. Man sieht, dass nur, wenn man die letzterörterte Möglichkeit zugiebt, die Verschiedenheit der an gasentwickelnder, platinierter oder glatter Anode gemessenen Potentiale ihrem vollen Betrage nach in Berechnung gebracht werden kann bei Ueberlegungen über die in einem oder andern Falle an der Elektrode möglichen chemischen Vorgänge.

Es scheinen mehrfache Wege möglich, um den hier auftauchenden Fragen experimentell näher zu treten. Wir sind weit davon entfernt, uns dieses Gebiet etwa „reservieren" zu wollen; wir haben es nur betreten, soweit es die Bearbeitung der Theorie der Alkalichloridelektrolyse uns wünschenswert erscheinen liess. Auf diesem hat sich nun gezeigt, dass, obgleich an der Anode, wenn sie platiniert oder glatt ist,

1) Zeitschr. f. physik. Chem. 30, 89.

2) Berl. Ak. Ber. 1882, 662 und 1887, 749.

1) Vergl. Kohlrausch a. a. O., ferner Richarz, Wiedem. Ann. 39, 67 bis 88 und 201 bis 235.

sehr verschiedene Potentiale herrschen, die Art und Menge der hierbei im Elektrolyten entstehenden Produkte doch keine solchen Aenderungen aufweisen, dass diese der Verschiedenheit der der Anode zugeführten Energiebeträge entsprächen. Ob Aehnliches auch sonst häufiger bei elektrolytischen Vorgängen zu finden sein wird, muss weiteren Untersuchungen vorbehalten werden. Hier erübrigt sich nur noch, die kleinen Verschiebungen zu deuten, welche der Ersatz einer glatten Anode durch eine platinierte bei der Elektrolyse neutraler Alkalichloridlösungen hervorbringt.

7. Theorie der Elektrolyse neutraler Chlornatriumlösungen an glatter und an platinierter Anode.

Bei der Elektrolyse einer neutralen Chlornatriumlösung kommen neben den Chlorionen für die anodischen Vorgänge noch die Hydroxylionen, annähernd von der im Wasser herrschenden Konzentration, in Betracht, wenn wir, lediglich der Einfachheit wegen, hierfür die Entladung die ClO'-Ionen unberücksicht lassen und nur insofern auf sie Bedacht nehmen, als sie ja einem Auftreten freier $H^{\cdot}$-Ionen entgegenwirken, also mittelbar die OH'-Ionenkonzentration beeinflussen.

Die OH'-Ionen von der Konzentration, wie sie im Wasser herrscht, bedürfen zu ihrer Entladung des absoluten Potentials — 1,56 Volt, und die Chlorentladung aus normaler und neutraler Alkalichloridlösung erlangt bei — 1,59 Volt eine merkliche Geschwindigkeit, wie die Messungen nach dem Knickpunktverfahren ergeben haben. Beide Ionenarten also können in neutraler Lösung, zumal für konzentrierte Chloridlösungen, als bei etwa dem gleichen Potential entladbar gelten.

Dabei sind folgende drei Vorgänge möglich:

$$2\,Cl' + 2\oplus = 2\,Cl_2 \qquad (1)$$

$$Cl' + OH' + 2\oplus = HOCl \qquad (2)$$

$$2\,OH' + 2\oplus = O + H_2O \qquad (3)$$

Hiervon werden die beiden ersten nebeneinander in dem Umfange sich abspielen, welcher durch das Gleichgewicht[1])

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows Cl' + H^{\cdot} + HOCl \qquad (4)$$

für die an der Anode herrschende Chlorionenkonzentration gegeben ist. Denn irgend ein anderes Konzentrationsverhältnis der in dieser Gleichung (4) links und rechts stehenden Stoffe würde, wenn es etwa vom Strome erzeugt wäre, unter Verlust an freier Energie sich alsbald in die Gleichgewichtslage einstellen.

Der Vorgang 3 liefert einerseits gasförmigen Sauerstoff, anderseits Wasserstoffionen an der Anode, welche die Hydroxyl-Ionenkonzentration herabdrücken und ihn — unverändertes Anodenpotential vorausgesetzt — sehr bald zum Stillstand kommen lassen[1]). An Umfang gewinnen kann er unter zwei Bedingungen:

A. Ohne Aenderung des Anodenpotentials, wenn aus irgend einem Grunde die OH'-Konzentration in der Anodennähe so ansteigt, dass auch, wenn ein Teil der an die Anode gelangenden OH'-Ionen nach Gleichung 3 entladen wird, die übrig bleibenden $H^{\cdot}$-Ionen sofort neutralisiert werden.

B. Wenn das Anodenpotential so weit erhöht ist, dass auch aus einer durch Gegenwart von $H^{\cdot}$-Ionen verminderten OH'-Ionenkonzentration deren anodische Entladung möglich wird. Dieser letztere Fall kann wiederum erst eintreten, wenn die Chlorionenkonzentration genügend stark gesunken ist, dass sie eine solche Erhöhung des Anodenpotentials erlaubt.

Dann können die Vorgänge 1, 2, 3 nebeneinander an der Anode sich abspielen, und für das durch Gleichung 4 gegebene Gleichgewicht wird eine verminderte Cl'-Konzentration und eine gesteigerte $H^{\cdot}$-Konzentration in Betracht kommen.

Für die Elektrolyse einer neutralen, konzentrierten Alkalichloridlösung lässt die Theorie nur das Eintreten der Bedingung A für das Zustandekommen des Vorganges 3 voraussehen: Die zunächst nach Gleichung 1 oder 2 entstandenen Mengen von Chlor und unterchloriger Säure bilden mit dem von der Kathode kommenden Alkalihydrat im Elektrolyten Hypochlorit. Wenn dieses in die Nähe der Anode kommt, vermindert es die hier auch durch den Verlauf des Vorganges 2 auftretende $H^{\cdot}$-Konzentration, indem die kaum dissociierte unterchlorige Säure frei wird, d. h. begünstigt Vorgang 2, und ver-

1) Jakowkin, Zeitschr. f. physik. Chem. 29, 613.

1) Unter solchen Umständen kann die Beteiligung der O''-Ionen an den Anodenvorgängen vernachlässigt werden.

schiebt das Gleichgewicht der Gleichung 4 zu Gunsten der unterchlorigen Säure.

Die anodischen Prozesse liefern zunächst immer noch weiter Hypochlorit, d. h. sie vermehren denjenigen Stoff, der an der Anode die Hydroxylkonzentration steigert. Schliesslich wird auch dadurch die Bedingung A für das Zustandekommen von Vorgang 3 gegeben sein. Solange aber noch daneben durch die Vorgänge 1 und 2 Hypochlorit in immer steigender Menge entsteht, wird dadurch auch das Ueberhandnehmen von 3 dauernd gefördert, d. h. sobald anodische Sauerstoffentwicklung auftritt, nimmt sie schnell immer grössere Anteile der Stromarbeit für sich in Anspruch und würde diese schliesslich ganz auf sich vereinigen, wenn nicht durch die inzwischen mit der Sauerstoffentwicklung einsetzeude Chloratbildung das weitere Anwachsen der Hypochloritkonzentration seine Begrenzung fände.

Dieser von der Theorie geforderte Verlauf der Elektrolyse neutraler, konzentrierter Alkalichloridlösungen wird nun, wie die Versuche 3, 7 und 8 und Fig. 169 lehren, an platinierter Anode befriedigend erfüllt. In den ersten Abschnitten der Stromwirkung beobachtet man eine nur geringfügige, kaum sich ändernde Sauerstoffentwicklung, welche man vielleicht der katalytischen Einwirkung des Platinmohrs auf Hypochloritsauerstoff zuschreiben darf. Erst später steigt der zur anodischen Sauerstoffentwicklung verbrauchte Anteil der Stromarbeit schnell und stark an, bis er mit der Hypochloritkonzentration konstant wird.

Die Eigenart der Vorgänge an glatter Anode können wir nach dem voraufgehenden Abschnitt schon im voraus kennzeichnen. Zu erwarten ist, dass sich hier unmittelbar an der Anode bald eine starke Verarmung der zunächst vornehmlich der Entladung unterliegenden Chlorionen herausbildet. Dann haben wir aber die oben genannte Bedingung B dafür, dass der Vorgang 3 in merklichem Umfange stattfinden kann. Es wird sich also bald nach Stromschluss an glatter Anode Sauerstoff entwickeln, und gleichzeitig wird der unter solchen Umständen immer eintretende hohe Anstieg des Anodenpotentials erfolgen. Der Vorgang 3 aber kann nie stattfinden, ohne dass, und zwar in überwiegendem Maasse, ihn die Vorgänge 1 und 2 begleiten. Letztere werden nun wiederum durch Erzeugung von Hypochlorit für Steigerung der Hydroxylionenkonzentration in der Anodennähe sorgen, d. h. die Bedingungen für Vorgang 3 werden wiederum immer günstiger, indem die Hindernisse, die er sich selbst in der Hinterlassung von $H^{\cdot}$-Ionen schafft, immer mehr beiseite geräumt werden. Es ist daher nur selbstverständlich, dass die anodischen Vorgänge an glatter Anode nur graduell von denen an platinierter Anode verschieden sind, d. h. dass die Kurve für Sauerstoffentwicklung hier zwar von Anfang an steigt, dieser Anstieg aber auch wieder zunächst langsamer, später schneller erfolgt. Die kleinen Verschiebungen in der Hypochlorit- und Chloratbildung ergeben sich dann von selbst.

Dass die Verhältnisse naturgemäss durch alle auf die Chlorionen- oder Hydroxylionenkonzentration Einfluss ausübenden Bedingungen wesentlich beeinflusst werden, ist selbstverständlich. In diesem Sinne wirken Chloridkonzentrationen, Temperatur und Stromdichte; auf die Einzelheiten wird später zurückzukommen sein. Die vorangehenden Ueberlegungen sind nur insofern mit Rücksicht auf diese Faktoren vorgenommen, als von konzentrierter Chloridlösung ausgegangen wurde, da der Unterschied der beiden Anodenarten hier am grellsten hervortritt. Man ersieht aber leicht, dass das allgemeine Gepräge dieses Unterschiedes immer wieder in bald stärkerem, bald schwächerem Maasse zur Erscheinung gelangen muss, wie es thatsächlich auch beobachtet ist.

In der dargelegten Weise glauben wir den Einfluss glatter und platinierter Anoden auf die Alkalichloridelektrolyse im wesentlichen erschöpft zu haben. Jedenfalls berechtigen die Thatsachen nicht dazu, die elektrolytische Chloratbildung als einen spezifisch an glatter Anode verlaufenden Prozess hinzustellen, wie es Lorenz gethan hat. Der Weg, auf dem das Chlorat sich elektrolytisch bildet, ist früher von uns schon bezeichnet; wir werden auf diese Frage sehr bald noch einmal zurückkommen.

Dresden, 7. Mai 1902.

Diskussion.

Herr Haber-Karlsruhe: Im möchte mir zum letzten, sehr interessanten Vortrag einige Anfragen erlauben, zunächst einmal das Material betreffend, welches Herr Professor Foerster die Güte hatte, uns vorzuführen. Dieses Material ist verschieden von dem, welches ich bei der Weltausstellung in Paris von dieser Firma gesehen habe. Es ist härter, und ich möchte fragen, wie es mit seinem Aschegehalt steht.

Herr Foerster-Dresden: Der Aschegehalt ist ziemlich niedrig; ich weiss es nicht ganz genau; es sind, soviel ich weiss, nur wenige Zehntel Prozent. Ich habe es kürzlich mitgeteilt in meiner letzten Publikation in unserer Zeitschrift.

Herr Haber-Karlsruhe: Dann zu den Polarisationsphänomen, die Herr Foerster vorgetragen hat: Es scheint mir ganz unerlässlich, bei den Polarisationsphänomen in grossem Maasse auf Veränderungen der Elektrode Rücksicht zu nehmen, die bei den sogen. unangreifbaren Elektroden eben durch den Polorisationsvorgang selbst bedingt werden. Dieser Punkt liegt sehr nahe, wird aber nicht ganz so beachtet, wie er verdient.

Ich möchte dazu von den Resultaten einer sehr ausgedehnten Arbeit, welche Herrn R. Russ und mich schon lange beschäftigt, und die nunmehr abgeschlossen ist, eines anziehen. Wenn man irgend eine Elektrode in Gegenwart eines Depolarisators polarisiert, welcher — wir wollen kathodisch polarisieren —, den Wasserstoff wegnimmt, so können wir unterhalb der Stromstärke, welche Wasserstoffentwicklung hervorruft, in sehr breitem Umfange den Zusammenhang von Potential, Stromstärke und Konzentration des Depolarisators verfolgen. Betrachten wir nur den Zusammenhang von Stromstärke J und Potential E bei konstanter Konzentration des Depolarisators, so findet man ihn bei allen bisher geprüften Elektroden und bei recht verschiedenen Depolarisatoren durch eine logarithmische Funktion gegeben. Ich habe bei früherer Beschäftigung mit diesem Gegenstande für den einfachsten Fall die Formel abgeleitet (Zeitschr. f. physik. Chem. **32**, 193)

$$E = \frac{RT}{n} \ln J - \text{const.}$$

Es hat sich nun bei näherer Untersuchung gezeigt, dass zu dem logarithmischen Ausdruck noch ein charakteristischer Multiplikator x tritt. Diese Grösse x hängt nicht nur von der Natur des Kathodenmaterials, sondern auch von der Vorgeschichte der Elektrode, d. h. davon ab, ob und in welcher Art wir die Elektrode vorher polarisiert haben. Auch der Elektrolyt ist von Einfluss. Im Idealfall ist $x = 1$.

Ich habe mir nach längerer Erwägung die Meinung gebildet, dass dieser Faktor durch Adsorptionskräfte bedingt ist, welche zwischen der Elektrode und den Stoffen, die durch den Strom an ihr abgeladen und vom Depolarisator verzehrt werden, thätig sind. Diese Adsorptionskräfte ändern nichts an dem logarithmischen Charakter der erwähnten Funktion, solange sie unverändert bleiben, aber sie hängen, wie bei Adsorptionsphänomenen selbstverständlich ist, empfindlich von dem Oberflächenzustand der polarisierten Elektrode ab. Nun ist keine Elektrode mit Strenge unveränderlich. Die abgeladenen Stoffe dringen z. B. in ihre Oberfläche ein und verändern diese etwas. Daher können die Adsorptionsverhältnisse durch die Polarisation selbst leicht verändert werden. Diese Auffassung schliesst sich an Betrachtungen an, die Luggin (Zeitschr. f. physik. Chem. **16**, 677) und Sokolow (Wied. Ann. **58**, 209) angestellt haben, und ich glaube, dass diese Absorptionsphänomene zwischen den abgeladenen Stoffen und der Elektrode am besten zum Verständnis der von Herrn Foerster mitgeteilten Erscheinungen herangezogen werden.

Herr Coehn-Göttingen: Ich glaube, dass die Beobachtungen, welche Herr Professor Foerster gemacht hat, sich noch in anderer Weise deuten lassen. Im Laboratorium von Herrn Professor Nernst hat Herr Gräfenberg eine Untersuchung im Gange, in welcher er gezeigt hat, dass in jedem Falle, wenn sich an einer Anode Sauerstoff entwickelt, auch bei niederem Potential oxydierende Substanzen entstehen. Diese oxydierenden Substanzen zerfallen bei der Berührung mit platiniertem Platin. Wir werden also ihre Wirkung bei Potentialmessungen nur wahrnehmen bei einer blanken Elektrode, an welcher sie nicht zerfallen. Das scheint mir

den Unterschied des Elektrodenpotentials, den Herr Professor Foerster bei platiniertem und nichtplatiniertem Platin gefunden hat, zu erklären. Ebenso findet es seine Erklärung, dass, wenn nicht Sauerstoff, sondern Jod anodisch abgeschieden wird, dieser Unterschied nicht besteht. Ueber die Natur der oxydierenden Substanzen, welche dort entstehen, wird Herr Gräfenberg in seiner Arbeit Mitteilung machen.

Herr Foerster-Dresden: Die eben von Herrn Dr. Coehn erörterte Möglichkeit haben wir auch ins Auge gefasst. Aber man müsste dann nachweisen, dass dadurch der Gesamtbetrag des fraglichen Spannungsunterschiedes erklärt ist. Das scheint mir doch für einen Potentialunterschied bis zu ungefähr 0,8 Volt, wie er hier vorliegt, recht schwierig. Bei der Chloridelektrolyse — darauf möchte ich aufmerksam machen — wo wir ja in der platinierten Elektrode die unterchlorige Säure haben, könnte dann höchstens der Konzentrationsunterschied des durch diese Säure gelieferten aktiven Sauerstoffs in glatter und platinierter Elektrode den Spannungsunterschied ergeben. Dies scheint mir wenig mit der Quantität dieses Betrages in Einklang zu bringen sein, und insbesondere der Umstand, dass eben die Gasentwicklung notwendig ist, um diesen Unterschied hervorzurufen, ist da wohl auch nicht ganz zum Ausdruck gebracht.

Herr Müller-Dresden: Ich habe die Potentiale der unterchlorigen Säure gemessen und geglaubt, dass die unterchlorige Säure in hoher Konzentration im stande ist, einem Platinblech weit höhere Potentiale aufzuzwingen, als es Chlor thut. Das ist nicht der Fall. Es liegen die Potentiale sehr konzentrierter Lösungen von unterchloriger Säure höchstens $^1/_{10}$ Volt über demjenigen Potential, welches das mit ihr im Gleichgewicht befindliche Chlor in einer damit gesättigten gleich konzentrierten Schwefelsäure zeigt. Die katalytische Zersetzung, welche durch platinierte Elektroden auf Lösungen von unterchloriger Säure und Hypochlorite geübt wird, verläuft so langsam, dass wir gezögert haben, diese als alleinige Ursache zu einer Erklärung der potentialen Erniedrigung an platinierten Elektroden im Sinne des Herrn Coehn heranzuziehen.

Vorsitzender: Dann können wir jetzt Schluss machen unter Dank für die Ausdauer.

Schluss $6^1/_2$ Uhr.

(Fortsetzung folgt.)

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie
(früher Deutsche Elektrochemische Gesellschaft).

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Landtagsabgeordneten Dr. H. T. Böttinger, Elberfeld, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Bunsen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit, und zwar nach dem Auslande unter Kreuzband, nach dem Inlande ohne solches, wie bei Tageszeitungen. Die Nachlieferung fehlender Nummern ist deshalb im Inlande möglichst bald bei der Bestellpostanstalt nachzusuchen, ebenso ist diese — wie auch die Geschäftsstelle — von Adressenänderungen zu benachrichtigen. Etwaige weitere Mitteilungen über fehlende Hefte, insbesondere vom Auslande, sind an die Geschäftsstelle zu richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 885. Goecke, Dr. phil. Emil, Bonn a. Rh., Kronprinzenstrasse 12.

„ 886. Krauss, Dr. Konstantin, Höchst a. M., Farbwerke vormals Meister Lucius & Brüning.

Adressenänderung.

Nr. 700. Lotmar, jetzt: Berlin NW., Flensburger Strasse 13.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT
FÜR
ELEKTROCHEMIE.

Herausgegeben

von der Deutschen Bunsen Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie
(früher Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft)

unter Leitung von

Prof. Dr. R. ABEGG-Breslau.

Verlag von WILHELM KNAPP in Halle a. S.

Nr. 32. 7. August 1902. VIII. Jahrgang.

Die Zeitschrift für Elektrochemie erscheint wöchentlich einmal an jedem Donnerstag im monatlichen Umfang von etwa 8 Bogen. Das Abonnement kostet vierteljährlich Mk. 5,—. Für Mitglieder der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft kostenfrei. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post (Post-Zeitungs-Katalog Nr. 8485), sowie die Verlagsbuchhandlung von Wilhelm Knapp in Halle a. S., Mühlweg 19, entgegen; Inserate werden für die dreigespaltene Petitzeile mit 30 Pfg. berechnet. Bei Wiederholungen tritt Ermässigung ein.

Die Adresse der Redaktion für Manuskripte u. s. w. ist: Professor Dr. R. Abegg, Breslau, Kaiser Wilhelmstrasse 70. Alle **geschäftlichen Zusendungen** werden an Herrn Privatdozent Dr. H. Danneel, Aachen, Theresienstrasse 19, erbeten. Von Originalarbeiten werden, wenn andere Wünsche **auf den Manuskripten** oder **Korrekturbogen** nicht geäussert werden, den Herren Autoren 25 Sonderabdrücke zugestellt.

Inhalt des zweiunddreissigsten Heftes.

Namen- und Sach-Register.

Bei der Redaktion eingegangene Abhandlungen:

F. Winteler: Die Bildung des Chlorkalks (30. 7.). — M. Le Blanc und J. Brode: Die Elektrolyse von geschmolzenem Aetznatron und Aetzkali. I. Die Elektrolyse von geschmolzenem Aetznatron (31. 7.). — Dr. M. Reuter: Ueber Amalgampotentiale (2. 8.).

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 32. 7. August 1902. VIII. Jahrgang.

ÜBER LEGIERUNGSPOTENTIALE UND DECKSCHICHTENBILDUNG; ZUGLEICH EIN NACHTRAG ZU DER MITTEILUNG ÜBER KATHODEN-AUFLOCKERUNG UND ZERSTÄUBUNG.

Von *F. Haber*.

Bei den Mitteilungen, die ich mit Herrn M. Sack[1]) unlängst in dieser Zeitschrift gemacht habe, ist ein Punkt unerledigt geblieben, auf den ich hier zurückkomme. Er hängt innig zusammen mit der von Ostwald[2]) geschilderten Erscheinung der „Deckschichtenbildung". Ostwald führt aus, dass eine Legierung in Kontakt mit einem Elektrolyten häufig den unedleren Legierungsbestandteil verliert, während eine sehr dünne, aber kohärente Schicht des edleren Legierungsbestandteils zurückbleibt. Das Legierungspotential ist in diesem Falle dann, wie sich von selbst versteht, das Potential der edleren Legierungskomponente. Sehen wir zunächst zu, welchen Wert ein Legierungspotential besitzt. Wenn zwei Metalle M und M', die wir der Einfachheit wegen von gleicher Wertigkeit annehmen, im mechanischen Gemenge als Elektrode dienen, so muss nach Nernst[3]) ein Gleichgewicht bestehen, indem der Potentialsprung an dieser Elektrode durch

$$E = \frac{RT}{n} \ln \frac{C_M}{C_{M\text{-Ionen}}} = \frac{RT}{n} \ln \frac{C_{M'}}{C_{M'\text{-Ionen}}}$$

ausgedrückt wird. Es muss also sein

$$\frac{C_M}{C_{M'}} = \frac{C_{M\text{-Ionen}}}{C_{M'\text{-Ionen}}} \qquad (1)$$

C_M bedeutet Lösungstension, $C_{M\text{-Ionen}}$ Konzentration im Elektrolyten. Gesetzt also, wir wählen als Elektrolyten eine Lösung von M-Salz und tauchen das Gemenge von M und M' als Elektrode ein, so sind nur zwei Fälle möglich. Entweder stellt sich alsbald die der Beziehung (1) entsprechende Konzentration an M'-Ionen freiwillig her, oder es verschwindet eines der beiden Metalle von der Oberfläche unter Bildung einer Deckschicht. Tritt der zweite Fall ein, so ist das Gemenge keine Legierungselektrode mehr. Daraus ist zu folgern, dass eine Legierungselektrode, bestehend aus dem Gemenge der Metalle M und M', stets in ihrem Potential bestimmt ist, wenn (neben der Temperatur) die Konzentration entweder der M'- oder der M-Ionen gegeben ist. An diesem Sachverhalt wird nichts geändert, wenn etwa die gesamte Menge von M mit einem Teil von M' die Verbindung $M_n M'$ bildet, die ein definiertes chemisches Individuum ist. Wir haben dann ein Gemenge von $M_n M'$ und M' vor uns. Es wird einfacher sein, ein spezielles Beispiel zu betrachten, auch wenn dasselbe in einigen Punkten willkürlich ist. Ich will für M und M' Zink und Kupfer wählen und die Verbindung $M_n M'$ repräsentiere das Messing Zn_2Cu. Die möglicherweise bestehende zweite Verbindung $ZnCu$[1]) soll ebenso ausser Betracht bleiben wie eine vielleicht bestehende einseitige oder gegenseitige Löslichkeit von Zn_2Cu und Cu. Dass Zn und Zn_2Cu sich nicht merklich ineinander lösen, scheint durch Herschkowitsch'[2]) Messungen erwiesen.

Dass ein Gemenge von Zink und Messing (Zn_2Cu) in Gegenwart von $Zn^{\cdot\cdot}$-Ionen (bei gegebener Temperatur) ein festes, definiertes Potential hat, wird nicht leicht bezweifelt werden, denn eine solche Elektrode ist offenbar als eine Zinkelektrode aufzufassen. Aber nicht minder ist Kupfer im Gemenge mit Messing eine im Potential eindeutig definierte Elektrode, sobald Zinkionen von bestimmter Konzentration zugegen sind und Deckschichtenbildung nicht stattfindet. Dies ist offenbar nicht ganz so selbstverständlich, denn Herschkowitsch glaubt, dass es an einem passenden Elektrolyten fehle, um das Potential eines kupferhaltigen Messings zu bestimmen. Wie ich in dieser Zeitschrift früher ausgeführt habe[3]), bestimmt der Vorgang das Potential. Ent-

---

1) Haber und Sack, diese Zeitschrift **8**, Heft 18 (1902).

2) Ostwald, Lehrb. d. Allgem. Chemie **2**², 908.

3) Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. **22**, 539 (1897).

1) Baker, Zeitschr. f. physikal. Chemie **38**, 630 (1901).

2) Herschkowitsch, Zeitschr. f. physikal. Chemie **27**, 123 (1898).

3) Haber, diese Zeitschr. **7**, 443 (1901).

hält die Elektrodenoberfläche als feste Phasen Zn_2Cu und Cu, so sind drei potentialbestimmende Vorgänge möglich, nämlich

$$Zn_2Cu + 4 \oplus \rightleftarrows 2\,Zn^{\cdot\cdot} + Cu, \quad \text{(I)}$$

oder

$$Zn_2Cu + 6 \oplus \rightleftarrows 2\,Zn^{\cdot\cdot} + Cu^{\cdot\cdot}, \quad \text{(II)}$$

oder

$$Cu + 2 \oplus \rightleftarrows Cu^{\cdot\cdot}. \quad \text{(III)}$$

Diesen drei Vorgängen gehören die drei E-Werte E_1, E_2, E_3 zu. Wenn einer dieser drei Werte die anderen überträfe, so würde eine Veränderung eintreten, also wenn z. B. $E_3 > E_2$ wäre, würde Kupfer sich lösen und Messing entstehen. Wenn $E_1 > E_2$ wäre, würde Kupfer entstehen und Messing verschwinden u. s. w. Die Gegenwart der $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen versteht sich von selbst, da Kupfer als Phase in Kontakt mit dem Elektrolyten steht.

Diese drei Vorgänge stellen einen isotherm-reversiblen Kreisprozess dar

$$\begin{array}{ccc} Zn_2Cu + 4\oplus & \overset{\text{I}}{\rightleftarrows} & 2\,Zn^{\cdot\cdot} + Cu \\ +6\oplus & & +2\oplus \\ \text{II} \searrow\!\!\nwarrow & & \swarrow\!\!\nearrow \text{III} \\ & 2\,Zn^{\cdot\cdot} + Cu^{\cdot\cdot}. & \end{array}$$

Aus der Gleichheit der drei E-Werte folgt, dass wir die Formel dieser Elektrode durch die Formel irgend eines dieser Vorgänge ausdrücken können. Der Ausdruck für I

$$E\,4\,F = RT \ln \frac{C'}{c_{Zn^{\cdot\cdot}}} \quad (2)$$

bildet die bequemste Fassung. C' darf die Lösungstension des Messing-Kupfergemenges heissen und kann aufgelöst werden in $C' = \frac{C_{Zn,Cu}}{C_{Cu}}$, also als Quotient der Lösungstensionen von Kupfer und Messing gefasst werden.

Ist die Konzentration der Zinkionen in der diese Messing-Kupferelektrode berührenden Lösung fixiert, so ist also die der $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen nicht mehr variabel, sondern es stellt sich entweder freiwillig diejenige $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionenkonzentration her, welche an einer äquipotentiellen Kupferelektrode herrscht, oder die Elektrode hört auf, eine Messing-Kupferelektrode zu sein, indem einer der Gemengebestandteile von der Elektrodenoberfläche verschwindet [1]).

Das nach Formel (2) bestimmte Legierungspotential giebt das Maass für die freie Energie des Legierungsvorganges, wenn wir es mit dem Potential des Zinks gegen denselben Elektrolyten vergleichen. Ist dieses E_{Zn}, so ist $A = 4\,(E_{Zn} - E_1)\,F$ die freie Energie der Bildung eines Messingmoles aus 2 Zn und 1 Cu. Da es sich hier um die Bildung eines festen Stoffes aus festen Komponenten handelt, so ist zu vermuten, dass die Wärmetönung der Aenderung der freien Energie nahezu gleich ist. Diese Wärmetönung hat Baker (l. c.) zu 10143 cal bestimmt. Daraus würde für $E_{Zn} - E_1$ der Wert 0,11 Volt folgen. Wir denken uns jetzt eine Serie von Zink-Kupfermassen, bei welchen der prozentische Zinkgehalt von 100 bis 0 % abnimmt, der Kupfergehalt umgekehrt von 0 bis 100 % zunimmt. Wir bestimmen den Potentialsprung dieser Massen gegen Zinksulfat und tragen die Voltwerte auf der Ordinatenaxe von Null aufwärts, die Kupferprozente als Abscissen von Null an nach rechts ab. Wir finden zunächst für 100 % Zn, 0 % Cu den Wert $Zn \mid Zn^{\cdot\cdot}$-Ionen. Dieser bleibt unverändert, wenn das Zink abnimmt und das Kupfer wächst, solange Zink einen Gemengeteil der Masse ausmacht, also bis wir die Zusammensetzung Zn_2Cu überschreiten. Die Potentiallinie läuft also horizontal in diesem Gebiet der Zusammensetzung. An der erwähnten Grenze wird das Potential sprungweise edler. So weit finden wir unsere Erwägungen durch Herschkowitsch' Messungen bestätigt. Der Abfall des Potentials sollte nun etwa 0,11 Volt betragen und der um etwa 0,11 Volt erniedrigte Wert sollte weiterhin bei der Zunahme des Kupfergehaltes konstant bleiben, da er ebenso für das zweiphasige Gemenge Messing-Kupfer in Gegenwart von $Zn^{\cdot\cdot}$-Ionen, wie der Zinkwert in Gegenwart von $Zn^{\cdot\cdot}$-Ionen für das zweiphasige Gemenge Zink-Messing charakteristisch ist. Beim Uebergang zu reinem Kupfer aber ist ein erneuter Sprung auf jenes Potential zu erwarten, welches sich zwar nicht aus der Theorie, aber durch die Erfahrung für Kupfer in Zinksulfat ergiebt, und welches von dem des Kupfers in mässig verdünnter Kupfersulfatlösung nach Herschkowitsch' Daten nicht weit ab liegt.

1) Drei metallische Phasen aus zwei Metallen in Berührung mit dem Elektrolyten, d. h. mit der Ionenphase derselben Metalle können nur bei einer singulären Temperatur existieren. Dieser Fall kann als unwesentlich für unsere Betrachtung hier beiseite bleiben.

Die von Herschkowitsch wirklich gemessenen Werte zeigen ein anderes Verhalten, nicht nur in diesem Falle, sondern in allen den Fällen, in denen das Auftreten definierter Legierungen von Herschkowitsch konstatiert wird. Regelmässig führt der Sprung im Potential ganz oder fast ganz auf das Potential des edleren Legierungsbestandteils, und horizontale Stücke der Potentialkurve werden nur beobachtet beim Potentialwert des reinen, unedlen und bei dem des reinen edlen Bestandteils. Es handelt sich dabei um die fünf Legierungen, deren Existenz die Herschkowitschschen Messungen klar ergeben: Zn_2Cu, Zn_4Ag, $ZnSb_2$, $SnCu_3$, $SnAg_4$. Namentlich bei den drei letzten ist das Abstürzen des Potentials auf den Wert des edleren Legierungsbestandteils scharf ausgeprägt. Die Ursache dieser Erscheinung erörtert Herschkowitsch nur beim Messing-Kupfergemenge. Er erwägt, ob die Bildung einer Kupferdeckschicht das Messing-Kupfergemenge edler erscheinen lässt, als es ist, und kommt zu einem verneinenden Resultat. Sein wesentliches Argument ist, dass sich eine Zink-Kupferlegierung, die reicher an Kupfer ist als Zn_2Cu, in Kupfervitriol nicht verkupfert, während Zink-Kupferlegierungen, die einen Ueberschuss an Zink enthalten, dies thun. Wenn man dieses Argument als bindend gelten lässt, so muss man sich vorstellen, dass sich ziemlich viel (wenigstens 23,7 Mol-Prozent *Zn* nach Herschkowitsch' Daten) Zink dem Kupfer einverleiben lässt, ohne dass die Masse merklich unedler als Kupfer wird. Dieselbe Vorstellung wäre auf die Einführung von Zink in Silber, Zink in Antimon, Zinn in Kupfer und Zinn in Silber anzuwenden.

Ich habe nun, als ich gemeinsam mit Herrn Sack die Potentiale der Blei- und Zinn-Natriate in methylalkoholischem Chlorlithium studierte, das auf — 80⁰ gekühlt war, die völlig analoge Beobachtung gemacht, dass sich sowohl in das Blei als in das Zinn mehrere Molprozente Natrium einführen lassen, ohne dass das Potential der Legierungsmasse bei der geschilderten Messweise sich nennenswert von dem des Bleis und Zinns unterschied. Erst wenn der Natriumgehalt eine gewisse Grenze, die Sack und ich angegeben haben, überschritt, zeigte sich ein viel unedleres Potential und chemisch abweichende Eigenschaften der Legierung, nämlich beginnende Zerstäubung beim Kontakt mit Wasser. Schwerlich konnten also die Erscheinungen in vollkommenerer Analogie zu den von Herschkowitsch studierten Fällen sein. Aber hier hat sich nun unzweideutig durch Versuche, die Herr Sack auf meine Bitte ausgeführt hat, erwiesen, dass lediglich die Bildung von Blei- und Zinn-Deckschichten es bedingt, dass die armen Natriate des Bleis und Zinns bei dieser Messweise nicht erheblich unedler als Blei und Zinn selbst sind, und es liess sich erweisen, dass je nach der Messweise das durch Deckschichtenbildung beeinflusste und das sehr verschiedene der Legierung in Wahrheit zugehörige Potential gefunden werden kann. Ich will nicht behaupten, dass bei den Herschkowitschschen Fällen die Deckschichtenbildung eine gleich bedeutsame Rolle spielt, denn diese Dinge können von Fall zu Fall verschieden liegen. Aber ich glaube, dass die Analogie unseres Falles immerhin so viel Gewicht hat, dass diese Möglichkeit in den Vordergrund rückt. Ich möchte darauf hinweisen, dass die Deckschichtenbildung bei Gemengen vom Charakter des $Cu + SnCu_3$ viel mehr begünstigt sein wird, als bei Gemengen vom Charakter $Sn + SnCu_3$, denn da es allemal der unedlere Bestandteil ist, welcher unter Ionenbildung aus der Oberfläche des Elektrolyten verschwindet, so werden beim Gemenge $Sn + SnCu_3$ Zinnpartikeln verschwinden, indem sie eine Pore entstehen lassen. Beim Gemenge $SnCu_3 + Cu$ aber wird nicht die Legierungspartikel $SnCu_3$ als Ganzes, sondern nur das Zinn verschwinden, so dass eine mit Kupfer verstopfte Pore entsteht. Thatsächlich nehmen wir bei Herschkowitsch wahr, dass bei den Legierungen $SnCu_3$, $ZnSb_2$, $SnAg_4$, bei welchen der edlere, die Pore verstopfende Anteil einen sehr hohen Atomprozentgehalt ausmacht, der Absturz des Potentials auf den Wert für *Cu*, *Sb* und *Ag* besonders ausgeprägt ist.

Die Frage, ob die edlen, in gekühlter methylalkoholischer Chlorlithiumlösung gemessenen Natriatpotentiale beim Blei und Zinn die diesen Legierungen zugehörigen Werte seien oder durch Deckschichtenbildung zu stande kämen, wurde zunächst nahe gelegt durch den Vergleich mit den gefrorenen Natriumamalgamen, bei denen, wie ich mit Herrn Sack gezeigt habe, wenn sie verdünnt sind, die Deckschichtenbildung zufolge

eines „Kurzschlusses“ erfolgt. Die Natur dieser Verhältnisse will ich mit zwei Worten erläutern.

Betrachten wir das definierte Natriat $Hg_6 Na$, das im Gemenge mit festem Quecksilber vorliegt und in Kontakt mit einem Elektrolyten steht, der $Na^{\cdot}$-Ionen enthält, so sollte ein Potential gemäss der Formel

$$E = RT \ln \frac{C'}{C_{Na^{\cdot}}}$$

bestehen, wo C' analog wie beim Falle des Messings als Lösungstension des Amalgam-Quecksilbergemenges zu bezeichnen ist. Dies Potential sollte vom Natriumpotential im gleichen Elektrolyten um den Wert abstehen, der dem Verlust an freier Energie bei der Reaktion

$$\underset{\text{(fest)}}{Na} + \underset{\text{(fest)}}{6\,Hg} = \underset{\text{(fest)}}{Hg_6\,Na}$$

entspricht. Das Potential liegt aber ganz abweichend, fast genau beim Quecksilberpotential. Es bildet sich also eine Quecksilberdeckschicht auf der Oberfläche der Legierung, während das gebundene Natrium von ihr verschwindet. Auf die Ursache wird man geführt, wenn man überlegt, dass diese Amalgamelektrode zugleich Quecksilberelektrode ist. Nun braucht man nur Quecksilber in den gleichen Elektrolyten zu tauchen, um zu sehen, dass es ein viel edleres Potential zeigt. Um es so unedel zu machen, dass sein Potential dem Amalgampotential gleicht, muss man es dauernd kathodisch polarisiert halten. Diese kathodische Polarisation muss bei dem Gemenge von $Hg_6 Na$ und gefrorenem Quecksilber das Amalgam $Hg_6 Na$ üben, und dazu ist es nur im stande, indem es als Anode des kurz geschlossenen Elementes $Hg_6 Na$ | Elektrolyt | Hg wirkt und Natrium verliert, das bei der festen Masse nicht aus dem Innern ersetzt werden kann, und eine mit Quecksilber verstopfte Pore entstehen lässt. Bei gewöhnlicher Temperatur fehlt erstens der Kurzschluss, da wir nicht edles Quecksilber neben unedlem Amalgam, sondern eine homogene, durchweg gleich unedle Lösung vor uns haben, und zweitens kann aus dem Innern der flüssigen Amalgamlösung stets Ersatz des an der Oberfläche etwa verbrauchten Natriums eintreten.

Bei den armen Natriaten des Bleis und Zinns waren nun die Beobachtungen in tief gekühltem, methylalkoholischem Chlorlithium ganz analoge, so dass der Verdacht nahe lag, auch hier möchte Deckschichtenbildung vorliegen und die armen Natriate edler im Potential erscheinen lassen, als sie sind. Ausschlaggebend dafür, dass diese edlen Natriatpotentiale beim Blei und Zinn durch Deckschichtenbildung zu stande kommen müssen, war mir aber eine einfache chemische Ueberlegung. Massives Blei und Zinn in dreifach normaler Natronlauge entwickeln bei gewöhnlicher Temperatur nicht merklich Wasserstoffgas. Wenn nun die ersten Prozente Natrium sich wirklich diesen Metallen einverleiben lassen, ohne das Potential derselben wesentlich zu ändern, so müssten diese armen Natriate sich gegen Natronlauge ebenso verhalten. Das thun sie aber absolut nicht. Sie zersetzen Wasser, indem sie Wasserstoff in ruhigem Strome entbinden. Der Unterschied gegen das reine Blei und Zinn ist so gross, dass er notwendig auf eine erhebliche Potentialverschiedenheit schliessen lässt. Wenn diese bei der Messung in der gekühlten Chlorlithiumlösung nicht auftrat, so war also Bildung einer Blei-, bezw. Zinndeckschicht dort anzunehmen. Umgekehrt giebt die fortlaufende Wasserstoffentwicklung den besten Grund dafür ab, dass in der Natronlauge von Zimmertemperatur keine Deckschicht sich bildet, denn das Auftreten der Bleidecke würde die Berührung des Natriats mit dem Elektrolyten und damit die Wasserstoffentwicklung beseitigen. Freilich bedingt die Wasserstoffentwicklung eine Störung, welche ich ursprünglich so hoch einschätzte, dass ich die Potentialmessungen mit Herrn Sack durchweg bei -80^0 ausführte. Die Wasserstoffentwicklung bringt nämlich einen Natriumverlust mit sich, und die prozentische Zusammensetzung der Legierung ändert sich fortlaufend. Nehmen wir an, die Elektrode sei ein Gemenge von $Pb_x Na$ und $Pb_y Na$, die beide mit Wasser lebhaft reagieren, so wird im Kontakt mit der wässerigen Lauge alsbald Blei entstehen, und was für eine Bedeutung wir dann dem gemessenen Potential beilegen mögen, lässt sich nicht sagen. Aber wenn die Elektrode von Haus aus ein zweiphasiges Gemenge, z. B. von Pb und $Pb_2 Na$ ist, so wird die Zersetzung von $Pb_2 Na$ und die Aenderung der prozentischen Zusammensetzung so lange nichts ausmachen, als nicht eine der Phasen verschwindet und nicht eine neue Phase auftritt. Bei den **armen** Natriaten ist also die Messung in Natronlauge

von Zimmertemperatur nicht von Haus aus zu verwerfen. Wesentlich ist nun, dass die Potentiale der armen Natriate in Natronlauge von Zimmertemperatur keineswegs rasch veränderliche, sondern ziemlich stabile Werte sind, und dass sie mit den Potentialen übereinstimmen, bei denen an Blei- und Zinnkathoden bei kathodischer Polarisation reichlich Wasserstoff auftritt. Daraus ist zu schliessen, dass der Natriumverlust der Legierung in diesem Falle in der That ohne wesentlichen Belang ist. Daneben ist für die Messung bei gewöhnlicher Temperatur der Umstand zu beachten, dass in den Poren des Natriatstückes die Laugenkonzentration höher wird als im Schosse des Elektrolyten. Das ist aber erst recht von untergeordneter Bedeutung, da wir von Haus aus dreifach normale Lauge verwenden, deren Konzentration an $Na^{\cdot}$-Ionen nur noch eines sehr beschränkten Zuwachses fähig ist. Da es sich hier nur um grobe Werte handelt und Hundertstel Volt gar nicht mehr in Betracht kommen, so kann man auch von diesem Einfluss absehen.

Es wurde nun zunächst eine Bleinatriumlegierung unter Wasserstoffrührung erschmolzen, in der die Analyse eines Stückes 8,3 % Natrium auswies. Sie war nicht ganz homogen, und wenn sie in methylalkoholischer Chlorlithiumlösung von — 80° mit einer bei gewöhnlicher Temperatur befindlichen Mercuro-Elektrode kombiniert wurde, zeigten einige Proben 0,62 bis 0,67 Volt, andere 1,74 bis 2,0 Volt. In Natronlauge von Zimmertemperatur zeigten nun alle Stücke dieser Schmelze dauernd ein unedles Potential. Die Zerstäubung, die sie, wie von Sack und mir beschrieben, im ersten Augenblick zeigen, macht sich beim Messen in Lauge von Zimmertemperatur elektrometrisch nicht bemerkbar, vielleicht darum, weil sie zu rasch vorübergeht. Man erhält sofort einen Wert von annähernd 1,7 Volt, der unter Wasserstoffentwicklung erst ziemlich konstant bleibt und dann langsam etwas absinkt. In einem Falle wurde das Potential zwei Stunden lang verfolgt. Es war anfänglich 1,68 Volt gegen die Vergleichselektrode, sank in zwölf Minuten bis 1,56 Volt und blieb dort zwei Stunden stehen. Das Bleipotential in derselben Natronlauge ist naturgemäss ein wenig definierter Wert. Es wurde öfters bestimmt und bei 0,7 bis 0,8 Volt beobachtet. Definiert hingegen ist das Wasserstoffpotential, welches der Theorie zufolge bei 0,95 Volt liegt. Das Potential des Natriats liegt also, was im Einklang ist mit der fortlaufenden Wasserzersetzung, die es bewirkt, und dem Unterschied im Verhalten von Blei und Bleinatriat, bei einem Werte, der viel unedler ist als das Wasserstoffpotential und das des Bleis. Es wurde nun ein Stück der Schmelze, das längere Zeit in der Natronlauge von Zimmertemperatur bei 1,755 Volt gegen die Mercuro-Elektrode unter ruhiger Wasserstoffentwicklung eingestanden hatte, in die tief gekühlte Chlorlithiumlösung gebracht. Dort stand es sofort bei 0,57 Volt ein. Der Fall liegt also bei den armen Natriaten des Bleis genau wie bei den armen Amalgamen. In der Kälte des Aetherkohlensäure-Breis bildet sich bei den einen eine Blei-, bei den anderen eine Quecksilberdecke aus den von mir eingehend entwickelten Gründen. Dadurch wird das Potential das des Bleis, bezw. das des Quecksilbers. Bei gewöhnlicher Temperatur bildet sich diese Decke nicht, und zwar beim Amalgam, weil immer neues Natrium aus dem Innern an die Oberfläche der flüssigen Masse gelangt, und beim Bleinatrium, weil der Elektrolyt, indem er unter Gasentwicklung das Natriat angreift, immer neue unzersetzte Anteile desselben erreicht.

Bei den Zinnnatriaten liegt es nun ganz wie bei den Bleinatriaten. Hier fand sich in der dreifach normalen Natronlauge zunächst 1,5 Volt gegen die Mercuro-Elektrode, und dieser Wert sank binnen 1½ Stunden auf 1,32 Volt ab, während das Natriat dauernd Wasserstoff entwickelte.

Ich erinnere nun zunächst daran, dass bei der kathodischen Polarisation des Bleis in Natronlauge „bei der Spannung von 1,6 bis 1,7 Volt gegen die Mercuro-Elektrode eine regelmässige Wasserstoffentwicklung unter recht merklicher Zunahme des Stromflusses eintritt. Es ist dies jene Spannung, bei welcher die kathodische Stromdichte die Grössenordnung Milliamp/qcm erreicht". Beim Zinn „tritt die Wasserstoffentwicklung früher auf, und das kritische Intervall, in welchem dieselbe rasch zunimmt und der Strom stark wächst, liegt bei 1,3 bis 1,4 Volt gegen die Mercuro-Elektrode". Dies sind nun, wie man durch Vergleich mit den eben angeführten Zinn- und Bleinatriatpotentialen sieht, gerade dieselben Werte, welche die natriumarmen Zinn-

und Bleinatriummassen gegen dieselbe Natronlauge bei derselben Temperatur aufweisen. Dem von Sack und mir unternommenen Beweis, dass die wesentliche Entbindung von Wassterstoffgas an Blei- und Zinnkathoden in Natronlauge sekundär ist und zwar so erfolgt, dass sich zunächst eine Legierung aus dem Kathodenmetall mit dem abgeladenen Natrium bildet, die danach unter Zersetzung von Wasser mit Entbindung von Wasserstoff und Bildung von Natronlauge zerfällt, wird damit ein Schlussglied hinzugefügt, das bisher mangelte.

Es steckt aber in diesen Thatsachen noch ein zweiter Zusammenhang, den ich hervorheben möchte. Durch die Messung der Natriate des Bleis und Zinns in Natronlauge bei Zimmertemperatur ist erwiesen, dass ein grosser Potentialunterschied die Metalle und ihre armen, wasserzersetzenden, aber nicht zerstäubungsfähigen Natriate trennt; durch die mit Sack beschriebenen Messungen in der gekühlten Chlorlithiumlösung ist ferner bewiesen, dass die wasserzersetzenden armen von den zerstäubungsfähigen reicheren Natriaten derselben Schwermetalle ebenfalls durch einen Sprung getrennt sind. Wir haben also einen treppenartigen Aufbau der Potentiale vor uns. Am Treppenfuss, der die edelsten Werte versinnlicht, liegt das Blei-, bezw. Zinnpotential; auf der ersten Stufe liegt das Potential der ruhig wasserzersetzenden, auf der zweiten das der zerstäubenden Natriate. Ganz oben schliesslich liegt das Natriumpotential. Bei gewöhnlicher Temperatur kann man nicht über die erste Stufe hinaus messen und somit nur den ersten Anstieg konstatieren. Bei dem tief gekühlten Elektrolyten kann man bis oben hinauf messen. Nun tritt aber in der Kälte die Deckschichtenbildung ein. Die wasserzersetzenden Natriate rücken dadurch um eine Stufe hinab, nämlich annähernd zum Bleipotential, und der erste Sprung wird bei jenem Natriumgehalt beobachtet, bei dem die ersten Zerstäubungsphänomene auftreten. Reicht dieser Sprung bis auf die zweite Treppenstufe, führt er also zum Potential der zerstäubenden Natriate, oder nur zu jenem der wasserzersetzenden? Letzteres wird der Fall sein, wenn auch hier Deckschichtenbildung die Erniedrigung um eine Stufe herbeiführt. Nun fehlt uns leider ein unzweideutiges Kriterium für den Wert des Potentiales der zerstäubenden Natriate. Den Wert der Polarisation, bei welchem die Kathode zerstäubt, kann man nach einer von mir mit Herrn Sack mitgeteilten Ueberlegung nur als eine obere Grenze ansehen, denn das zerstäubungsfähige Natriat dürfte wohl nur dann zerstäuben, wenn es eine Schicht von einer gewissen Dicke darstellt. Wenn es sich nur an der äussersten Grenze des Kathodenmetalls bildet, so wird es vermutlich noch nicht zerstäuben, sondern nur zerfallen. Zur Bildung in die Tiefe gehört aber eine erhöhte Kraft an der Kathode. Der Sprung, der die wasserzersetzenden von den zerstäubenden Natriaten trennt, lässt das Potential vom Wert des Bleis in der Kälte zu einem Wert gelangen, der dem der armen Natriate in Natronlauge bei Zimmertemperatur annähernd gleich ist. Aber dieser Wert von rund 1,7 Volt bleibt nicht etwa derselbe, wenn wir Natriate von weiter zunehmendem Natriumgehalt messen. In der Notiz von Sack und mir ist gesagt, dass er vielmehr dabei rasch auf 2 Volt geht. Trägt man nach dem Vorgang von Herschkowitsch die Natriumgehalte als Abscissenwerte, die in tief gekühlter Chlorlithiumlösung gemessenen Voltwerte als Ordinatenwerte in ein Koordinatenkreuz ein, so treten ausgeprägt der Abscissenaxe parallele Stücke der Potentialkurve nur zweimal in dem von uns untersuchten Bereich des Natriumgehaltes auf, nämlich von 0% Natrium (und 100% Blei, bezw. Zinn) beginnend, bis zu jenem Prozentgehalt, bei dem Zerstäubung beginnt, und danach bei den zerstäubenden Legierungen in der Nähe von 2,0 Volt. Bei 1,7 Volt steigt die Kurve noch steil. Dieser Wert kennzeichnet sich also nicht als eine ausgeprägte breite Stufe im Treppengang der unter Aetherkohlensäurekühlung gemessenen Werte. Deshalb muss man sich mit folgenden Schlüssen begnügen: Es sind zwei charakteristische Sprünge vorhanden. Der eine scheidet die Schwermetalle Blei und Zinn von ihren ruhig wasserzersetzenden Natriaten. Er ist in Natronlauge von Zimmertemperatur messbar, verschwindet aber bei Messung in tief gekühlter Chlorlithiumlösung durch Deckschichtenbildung. Der zweite trennt die ruhig wasserzersetzenden von den zerstäubenden Natriaten. Er lässt sich qualitativ in der gekühlten Chlorlithiumlösung ausgezeichnet konstatieren, während seine Beobachtung in Lauge von Zimmertempe-

ratur durch die Heftigkeit der Wasserzersetzung verhindert wird.

Was bestimmt die Lage dieser Potentiale? Hier citiere ich zunächst aus der Notiz mit Sack eine Beobachtung, die wir damals für die Diskussion der Potentiale nicht vollständig nutzbar machen konnten. „Legierungen (des Bleis) mit 8 % Natrium und darüber zeigen — die relativ natriumarmen nur dann, wenn ihre frische Bruchfläche mit Wasser in Berührung kommt — in allen Fällen eine plötzliche Verstäubung, die einer langsamen Wasserstoffentwicklung Platz macht. Je mehr Natrium sie enthalten, um so heftiger wird die Zerstäubung, bis man schliesslich zu feinen, blauen bis olivenfarbenen Nadeln kommt, die mit Wasser direkt zu Bleistaub zerfliegen." Diese Beobachtung lässt sich am einfachsten dahin verstehen, wenn man das zerstäubende Natriat als eine Bleinatriumphase von konstanter Zusammensetzung auffasst, die jenseits 8 % Natrium in der Legierung stets, und zwar um so reichlicher vorhanden ist, je mehr Natrium dieselbe enthält. In den ärmeren Natriaten muss sie fehlen, da die eigentümliche Reaktion mit Wasser, welche diese Phase kennzeichnet, — das Zerstäuben — bei den armen Natriaten nicht vorhanden ist. Weiter muss man schliessen, dass die armen Natriate Blei als Phase enthalten, weil sie in der tiefen Temperatur auf das Bleipotential durch Deckschichtenbildung hinabfallen. Dieses Blei kann hier nicht wie bei den Amalgamen erst beim Abkühlen als selbständige Phase entstehen, weil die Natriate schon bei gewöhnlicher Temperatur fest sind. Schliesslich ist aus dem unedlen Potential der armen Natriate bei Zimmertemperatur zu schliessen, dass sie ausser Blei noch eine Bleinatriumphase enthalten, die sich vom Blei recht abweichend verhält. Dasselbe gilt vom Zinn. Danach ist folgendes die einfachste Auffassung. Die armen Natriate bestehen aus zwei Phasen *Pb*, bezw. *Sn*, gemengt mit Pb_xNa, bezw. Sn_xNa. Pb_xNa und Sn_xNa sind die „ruhig wasserzersetzenden" Natriate[1]). Die reichen Natriate bestehen ebenfalls aus zwei Phasen Pb_yNa, bezw. Sn_yNa und Pb_xNa, bezw. Sn_xNa. Pb_yNa und Sn_yNa sind die „zerstäubenden" Natriate. Es kann sein, dass die Sache noch verwickelter liegt, dass also die Anzahl der Phasen, die aus Blei und Natrium sich bilden können, grösser ist, doch genügt diese Vorstellung zur Deutung der hier erörterten Beobachtungen. Es herrscht über diese Metallverbindungen, wie eine Durchsicht der Litteratur ergiebt, noch keine zureichende Klarheit. Deshalb erscheint es auch nicht zweckmässig, für x und y bestimmte Zahlengrössen zu setzen. Immerhin ist zu sagen, dass nach unseren Beobachtungen für Pb_xNa die Zusammensetzung Pb_2Na, für Sn_xNa aber Sn_3Na am wahrscheinlichsten ist. Für Sn_yNa sind namentlich die Beobachtungen von Lebeau[2]) über $SnNa_4$ von Belang. Die Betrachtung wird sehr vereinfacht, wenn wir Pb_xNa (bezw. Sn_xNa) und Pb_yNa (bezw. Sn_yNa) als chemische Individuen behandeln, welche sich weder gegenseitig noch einseitig erheblich lösen, noch auch mit Blei, bezw. Zinn und mit Natrium feste Lösungen geben. Eine bescheidene gegenseitige oder einseitige Löslichkeit bringt keine andere Veränderung, als dass die Stufen im Treppengang des Potentials gerundete Kanten bekommen, und nur bei einer sehr weitgehenden gegenseitigen Löslichkeit könnte deren Vernachlässigung das Bild der Potentialverhältnisse merklich ändern. Wie wenig begrenzte Löslichkeiten ausmachen, sieht man sehr deutlich an den Amalgamen. Von den meisten Metallen genügt eine Spur, um das Quecksilber fast auf das Potential dieses Metalls zu bringen. Die Lösung verhält sich dann also im Potential schon fast vollständig wie ein Gemenge aus Quecksilber und dem betreffenden Metall.

Wenn wir von kleinen zu grossen Natriumgehalten fortschreiten, so haben wir zunächst Gemenge von $Pb_x Na$, bezw. $Sn_x Na$ mit *Pb*, bezw. *Sn* vor uns. Diese sind in der Kälte annähernd am Bleipotential durch Deckschichtenbildung; in Natronlauge von Zimmertemperatur entspricht ihr Potential dem Vorgang

$$Pb_x Na + \oplus \rightleftarrows x Pb + Na^{\cdot}$$

$$E_{II} = RT \ln \frac{C'_{Pbx Na}}{C_{Na^{\cdot}}}.$$

1) Es wäre exakter, mit Pb_xNa_v und Sn_xNa_v, sowie später mit Pb_yNa_z und Sn_yNa_z zu rechnen. Die Gleichungen werden dadurch etwas umständlicher, während die hier gezogenen Folgerungen dieselben bleiben. Ich unterlasse deshalb die Zufügung der Koëffizienten v und z.

1) Lebeau, C. R. **130**, 502 (1900).

Der Abstand von E_{II} vom Natriumpotential ist durch den Kreisprozess gegeben:

$$Pb_x Na + \oplus \overset{E_{II}}{\rightleftarrows} x Pb + Na^{\cdot}$$

$$\searrow\!\!\nwarrow \; + A \qquad\qquad \swarrow\!\!\nearrow E_{Na} \; + \oplus$$

$$x Pb + Na$$

A ist der Verlust an freier Energie bei der Natriatbildung aus festem Blei und festem Natrium. Da bei Umsetzungen zwischen lediglich festen Stoffen die Temperaturkoëffizienten erfahrungsgemäss klein sind, so steht zu vermuten, dass A nahezu gleich der Legierungswärme Q ist. E_{II} ist das Legierungspotential, E_{Na} das Natriumpotential, mithin

$$E_{Na} - E_{II} = A \sim Q.$$

Indem wir zu höheren Natriumgehalten übergehen, verschwindet Blei als Phase und $Pb_y Na$ tritt auf. Das Potential in Natronlauge wäre jetzt durch den Vorgang gegeben:

$$x Pb_y Na + (x - y) \oplus \rightleftarrows y Pb_x Na + (x - y) Na^{\cdot}.$$

Hier ist $Na^{\cdot}$ die einzige Phase von veränderlicher Konzentration. Deshalb können wir die Gleichung durch $(x - y)$ dividieren und alle Glieder unveränderlicher Konzentration unter $C'_{Pb_y Na}$ zusammenfassen. Dies liefert:

$$E_I = RT \ln \frac{C'_{Pb_y Na}}{C_{Na}}.$$

Die Beziehung von E_I und E_{II} ergiebt sich wieder aus einem Kreisprozess

$$\frac{y}{x-y} Pb_x Na + Na^{\cdot} \overset{E_I}{\rightleftarrows} \oplus + \frac{x}{x-y} Pb_y Na$$

$$\searrow\!\!\nwarrow E_{Na} \; + \oplus \qquad\qquad \swarrow\!\!\nearrow \; + A'$$

$$\frac{y}{x-y} Pb_x Na + Na$$

so dass wir erhalten:

$$\overbrace{E_{Na} \qquad\qquad E_I}^{\text{Energiedifferenz } A'} \qquad\qquad E_{II}$$

$$\underbrace{E_{Na} \qquad\qquad\qquad\qquad E_{II}}_{\text{Energiedifferenz } A.}$$

Schliesslich giebt es dann noch einen vierten beachtenswerten Wert E_{III}, der der direkten Bildung von $Pb_y Na$ aus $Na^{\cdot}$ und $y Pb$ entspricht, und dessen Beziehung zu E_I und E_{II} folgender Kreisprozess lehrt:

$$x Pb_y Na + x \oplus \overset{E_{III}}{\rightleftarrows} x \cdot y Pb + x Na^{\cdot}$$

$$+ (x - y) \oplus \qquad\qquad$$

$$E_I \searrow\!\!\nwarrow \qquad\qquad \swarrow\!\!\nearrow E_{II} \; + y \oplus$$

$$y Pb_x Na + (x - y) Na^{\cdot}.$$

Dieser Kreisprozess liefert:

$$\frac{x - y}{x} E_I + \frac{y}{x} E_{II} = E_{III}.$$

Den Abstand dieses Potentials E_{III} vom Natriumpotential giebt in erster Annäherung die Bildungswärme eines Moles $Pb_y Na$ aus Pb_y und Na.

Da $x > y$, so liegt E_{III} zwischen E_I und E_{II}.

Für die Vorgänge an der kathodisch polarisierten Elektrode hat dieser Wert wohl eine sehr geringe Bedeutung. In der Theorie ist es ja möglich, sich vorzustellen, dass zwischen Pb, $Pb_y Na$, $Na^{\cdot}$-Ionen an der kathodisch polarisierten Bleielektrode ergochemisches Gleichgewicht auftritt, und damit Bildung von $Pb_y Na$ schon bei E_{III} stattfindet, ehe man auf E_I hinabpolarisiert. In Wirklichkeit ist das dieselbe Aufgabe, als wenn man $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ an einer Platinkathode zu Fe reduzieren wollte bei einer Polarisation, die nicht zureicht, um $Fe^{\cdot\cdot}$ zu Fe zu reduzieren. Nach der Theorie liegen die Potentiale in analoger Art folgendermaassen:

Potential für $Fe^{\cdot\cdot\cdot} + \ominus \longrightarrow Fe^{\cdot\cdot}$	zunehmende ↓	kathodische Polarisation	$x Pb + Na^{\cdot} + \ominus \longrightarrow Pb_x Na$	E_I
„ „ $Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 3 \ominus \longrightarrow Fe$			$y Pb + Na^{\cdot} + \ominus \longrightarrow Pb_y Na$	E_{III}
„ „ $Fe^{\cdot\cdot} + 2 \ominus \longrightarrow Fe$			$\frac{y}{x-y} Pb_x Na + Na^{\cdot} + \ominus \longrightarrow \frac{x}{x-y} Pb_y Na$	E_{II}

A' ist hier der Verlust an freier Energie bei der Reaktion

$$\frac{y}{x-y} Pb_x Na + Na = \frac{x}{x-y} Pb_y Na,$$

In der Wirklichkeit spielt der mittlere Vorgang keine Rolle, weil die Stoffe, die er in eine ergochemische Gleichgewichtsbeziehung bringt, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ und Fe, bezw. $Pb_y Na$ und Pb nicht neben-

einander beständig sind, sondern im einen Falle unter Entstehung von $Pb_x Na$, im anderen unter Entstehung von $Fe^{\cdot\cdot}$ miteinander freiwillig reagieren. Wenn das nicht so wäre, so sollten unsere Natriate noch Blei, bezw. Zinn als Phase enthalten, wenn sie bereits zerstäuben. Sie sollten also in der gekühlten Chlorlithiumlösung durch Deckschichtenbildung das Bleipotential, bezw. Zinnpotential und in Wasser zugleich die Zerstäubung zeigen. Das tritt aber nach unserer Kenntnis nicht auf, ausser an inhomogenen Stücken. Das Potential E_{III} scheidet deshalb für die Betrachtung aus. Diese thermodynamischen Entwicklungen können bisher noch nicht in allen Punkten experimentell geprüft werden. Ich erinnere aber daran, dass die Beziehung $E_{Na} - E_{II} = A \sim Q$ schon von Herrn Sack und mir bestätigt wurde, und ich bemerke, dass Herr Dr. Reuter inzwischen bei den Kaliumamalgamen ganz analoge Resultate konstatieren konnte, die er demnächst beschreiben wird. Die Erscheinungen bei armen und jene bei sehr reichen Natriaten, wo also entweder Blei oder Natrium als Phasen zugegen sind, zeigen sich bei der Messung einfacher als jene bei mittleren Natriumgehalten, wo verschiedene Natriate die Elektrodensubstanz darstellen. Ueber dieses Gebiet sollen noch weitere Versuche gemacht werden.

Ich werfe schliesslich einen Rückblick auf den Zusammenhang der Erscheinungen. Als Bredig und ich vor einigen Jahren die kathodischen Zerstäubungen auffanden, von denen in dieser Mitteilung und in der Notiz mit Sack gehandelt worden ist, hoben wir als charakteristisches Kennzeichen hervor, dass sie ohne alle Licht- und Funkenbildung verlaufen. Wir bemerkten, dass es noch eine ganze Reihe von Zerstäubungen der Kathoden giebt, die aber nicht bei ruhiger Elektrolyse stattfinden, sondern mit elektrostatischen oder elektrothermischen Phänomenen verknüpft sind. Hier handelt es sich hingegen um eine einfache, rein elektrochemische Thatsache. Es entsteht an der in Alkali polarisierten Kathode elektrochemisch eine Legierung des Kathodenmaterials mit Alkalimetall, die wir auch auf gewöhnliche chemische Art machen können, und die mit der Eigenschaft ausgerüstet ist, in Wasser und wässerigen Lösungen sich unter Zerstäubung zu zersetzen. Damit rücken diese Zerstäubungen von den Lichtbogen- und Funkenzerstäubungen vollständig ab und bilden eine besondere Klasse von Phänomenen, die sehr deutlich illustrieren, dass abgeladene Kationen nicht wie Gummibälle an einer Mauer von der Kathode abprallen und unter Wasserzersetzung in den Elektrolyten zurückkehren, sondern dass sie in das Kathodenmaterial bei grösseren polarisierenden Kräften merklich eindringen und mit diesem so reagieren, wie es ihrer chemischen Individualität entspricht. Man wusste längst, dass abgeladene Alkalimetall-Ionen in Quecksilber unter Amalgambildung eindringen können, dass sie es auch in Blei und Zinn, also in feste Metalle thun, wurde durch die Zerstäubungsphänomene evident. Es hat sich nun weiter ausgewiesen, dass die zerstäubenden Natriate einen ziemlich hohen Natriumgehalt besitzen, und dass ärmere Natriate ruhig Wasser zersetzen. Das Entstehen dieser ärmeren Natriate hat sich durch Auflockerungsphänomene an den Blei- und Zinnkathoden sinnfällig machen lassen. Diese Auflockerungsphänomene kommen an Blei- und Zinnkathoden zu stande, indem nicht zerstäubungsfähige Natriate entstehen, die danach mit Wasser sekundär zerfallen. Diese intermediäre Natriatbildung hat sich an Blei- und Zinnkathoden als derjenige Zwischenvorgang ausgewiesen, durch welchen jede lebhafte Wasserstoffentwicklung an diesen Kathoden in Natronlauge zu stande kommt.

Die Auflockerung ist eine Vorstufe der Zerstäubung und weiter unter den Metallen verbreitet als die Zerstäubung. Es giebt nur eine kleine Anzahl Metalle, die zerstäubende Legierungen mit Alkalimetallen bilden. Zerstäubende Hydrüre sind bis jetzt chemisch überhaupt noch nicht dargestellt. Da die Metalle Blei und Wismut in Säure kathodisch zerstäuben, so habe ich zunächst mit Blei eine Anzahl Versuche gemacht, durch Elektrolyse der 23 prozentigen, bei -80^0 nicht gefrierenden Salzsäure eine Bleikathode bei dieser tiefen Temperatur oberflächlich in das Hydrür zu verwandeln. Es lässt sich voraussehen, dass das einmal gebildete Hydrür bei dieser tiefen Temperatur haltbar

sein würde. Aber da diese niedrige Temperatur alle Reaktionen lähmt, so lähmt sie leider auch die Hydrürbildung, so dass ich auf diese Art bisher kein Hydrür erhalten habe.

Ob die zerstäubenden Natriate definierte einheitliche Legierungsindividuen sind, ist nicht absolut ausgemacht, aber es ist wahrscheinlich. Auch die zerstäubenden Hydrüre können es sein. Beim Wismut ist zu erinnern, dass seine Gruppengenossen im Mendelejeffschen System Phosphor, Arsen und Antimon definierte Hydrüre bilden, die mit wachsendem Atomgewicht und dem zurücktretenden Metalloïdcharakter der Elemente instabiler werden. Antimonwasserstoff zerfällt schon spontan mit Wasser. Es ist nicht sehr gewagt, zu denken, dass Wismuthydrür an der Wismutkathode entsteht, aber unter Zerstäubung zerfällt. Es wäre das nur eine weitere Abnahme der Stabilität der Hydrüre, wie sie der weiteren Steigerung des Atomgewichts vom Antimon zum Wismut, bezw. dem metallischeren Charakter dieses Elementes entspricht. Beim Blei ist zu erinnern, dass es mit allen seinen Gruppengenossen (Silicium, Germanium, Zinn) die Fähigkeit teilt, Metallalkyle zu liefern, dass ferner Silicium und Germanium Hydrüre bilden, und dass es nicht auffällig wäre, wenn auch beim Blei und Zinn Hydrüre von stark instabilem Charakter noch elektrochemisch entstehen und danach alsbald freiwillig zerfallen würden.

Manche Metalle, vor allem Platin, verstäuben nicht, lockern sich aber auf[1]). Dabei zeigt sich ein grosser Unterschied zu Gunsten der Auflockerung in Säuren, gegenüber der in Alkalien. Das abgeladene Natrium dringt viel schwerer in das Platin ein, als der bewegliche Wasserstoff. Dies zeigt zugleich, dass die wesentliche Wasserstoffentwicklung in Natronlauge nicht primär sein kann, sonst müsste sich Platin in Alkali ebenso stark wie in Säure auflockern. Die Auflockerung des Platins als Kathode in Säuren ist früher von Physikern oft beobachtet, aber missverstanden worden[1]). Wenn eine kathodische Platinspitze in Schwefelsäure schwarz wurde, so nahm man an, es habe sich an der Anode eine Spur Metall gelöst, das an der Kathode ausgefällt worden sei. Diese Erklärung trifft, wie ich gezeigt habe, nicht zu, denn die Kathode wird nicht schwerer, sondern durch abfallende Partikeln der aufgelockerten Masse leichter. Auf der anderen Seite ist davor zu warnen, Niederschläge von verunreinigenden Stoffen für Auflockerungsphänomene zu halten. Namentlich in starker Natronlauge muss man vorsichtig sein, da diese sehr gern wegen eines kleinen Gehaltes an gelöstem Ferrit an der Kathode einen Eisenniederschlag giebt, den man ohne chemische Prüfung für aufgelockertes Platin ansehen könnte[2]). Vom Zink habe ich früher gemeint, es lockere sich als Kathode gar nicht auf, wie es auch nicht zerstäubt. Man kann aber auch das Zink oberflächlich verändern, wenn man ein Zinkstück, das vollständig bis auf eine kleine ebene Fläche isoliert ist, auf dieser in reinster Natronlauge längere Zeit mit hoher Stromdichte als Kathode so behandelt, dass die Stromlinien die Fläche möglichst gleichmässig treffen. Der Effekt ist viel schwerer zu erreichen, als bei Zinn und Blei. Man erhält ihn leicht bei unreinem Zink, und ich habe deshalb früher gemeint, dass es nur eine Erscheinung sei, die daran liegt, dass man nicht absolut reine Materialien zur Verfügung hat, aber ich bin bei Erneuerung der Versuche zu der Anschauung gekommen, dass auch hier eine Auflockerung vorliegt.

Die Schwierigkeiten, die die Deutung der Zerstäubungsphänomene Bredig und mir anfänglich bot, beruhten im wesentlichen auf der Unbekanntschaft mit den Eigenheiten der chemisch bereiteten zerstäubenden Natriate. Das Verhältnis von Auflockerung zu Zerstäubung blieb damals offen, weil Messungen der polarisierenden Kräfte, welche die eine und andere Erscheinung fordert, noch fehlten. Die Messungen, die ich mit Herrn Sack ausführte, ergänzten diese Lücke. Die Deckschichtenbildung in der Kälte bei den armen Natriaten trübte aber die Uebersicht über die Potentialwerte. Nachdem nunmehr auch dieser

---

1) Die gegenteilige Bemerkung in dem Referat über die Mitteilung von Haber und Sack (Chem. Centralblatt 1902) beruht auf einer Undeutlichkeit des Ausdruckes, die ich hiermit klarstelle. Es war nicht meine Absicht zu sagen, dass Platin als Kathode zerstäubt.

1) Z. B. Sokolow, Wied. Ann. **58**, 209.

2) Vergl. Haber, diese Zeitschr. **7**, 215 (1900).

Punkt aufgehellt ist, hoffe ich diese kathodische Bildung von zerstäubenden Natriaten und Hydrüren in den Hauptzügen als geklärt bezeichnen zu dürfen.

Ich glaube, dass ich danach eine Aeusserung des Herrn Billitzer[1]) nicht ausführlicher zu diskutieren brauche, die ich im Wortlaut anführe: „Die Bildung instabiler Legierungen ist also jedenfalls ein oft sehr wichtiger Faktor, der durch die Auflockerung des Metalls bei der Wiederzersetzung die Zerstäubung erheblich begünstigt. Doch wäre es nach meiner Auffassung verfehlt, in ihm die Ursache der Zerstäubung zu suchen, vielmehr dürfte er als eine bedeutende Verminderung des Widerstandes aufzufassen sein, welchen die zerstäubende Kraft zu überwinden hat." Das experimentelle Material, welches in der Mitteilung enthalten ist, die ich mit Herrn Sack gemacht habe, lehrt für mein Urteil in zwingender Art, dass die Zinn- und Bleikathoden in Natronlauge nur aus der Ursache zerstäuben, weil Natriate dieser Metalle entstehen, die das chemische Merkmal des Zerstäubens in Wasser und Lauge zu eigen haben. Wenn Herr Billitzer dies anerkennen, aber die Zerstäubungen in Säure, die Bredig und ich beschrieben haben, nicht durch analoge Hydrüre, sondern durch eine „zerstäubende Kraft" sollte deuten wollen, die während der Elektrolyse thätig ist, so muss ich zunächst gestehen, dass ich in der Rückführung der Zerstäubung auf eine zerstäubende Kraft, deren Wesen nicht aufgeklärt ist, keinen Fortschritt sehe. Dann aber ist das, was Herr Billitzer an experimentellen Dingen, von Lichtbogenversuchen abgesehen, anführt, nämlich die Bildung von Quecksilber- und Silbersolen bei der Elektrolyse sehr verdünnter Mercuro- und Silberlösungen mit hohen Spannungen von unserer Materie total verschieden und nicht geeignet, zu deren Erklärung etwas beizutragen. Ich schliesse dies aus einer Wiederholung der Billitzerschen Versuche, die ich mit Herrn Maurice Moniotte vorgenommen habe. Wir beginnen mit den Versuchen über „Silbersole".

Wir elektrolisierten wiederholt eine 0,003-normale Lösung von Silbernitrat, indem wir Anodenraum und Kathodenraum durch eine Thonzelle trennten. Die Kathode bestand aus blankem Platin. Ihre der Anode zugewandte Fläche betrug 35 qcm, die Stromstärke betrug 0,15 Amp., die Versuchsdauer wechselte von 2 bis 12 Minuten. Wir benötigten dazu eine wesentlich niedrigere Spannung als diejenige, welche Herr Billitzer angiebt, nämlich 60 Volt statt 220 Volt, weil in unserem Falle der Abstand der Anode von der Kathode offenbar sehr viel kleiner und der leitende Flüssigkeitsquerschnitt grösser als bei der Anordnung des Herrn Billitzer war. Wir erhielten, genau wie Herr Billitzer es beschreibt, eine gelbbraune bis braune Flüssigkeit, welcher sich bei längerer Versuchsdauer ein schwarzer Niederschlag beimengte, der die Flüssigkeit trübte. Die dunkle Masse breitete sich, wie Herr Billitzer beschreibt, von der Kathode her, an der sie entstand, in der Flüssigkeit aus. Auch beobachteten wir in Uebereinstimmung mit Herrn Billitzer weder Licht- noch Funkenbildung. Wir können also alle diese Beobachtungen des Herrn Billitzer durchaus bestätigen. Aber zunächst haben diese sich ruhig ausbreitenden dunklen Wolken keine Aehnlichkeit mit dem Fortschleudern der Kathodenteilchen, das Bredig und Haber beschrieben haben. Wir können danach nicht erkennen, was Herrn Billitzer veranlasst, in diesem Vorgang eine Zerstäubung und weiter in dem färbenden Bestandteil dieser dunklen Schichten Silber in feinster Verteilung zu erblicken. Indem wir nämlich die filtrierte Lösung der Destillation mit Kalilauge unterwarfen und das Destillat mit Nesslerschem Reagens prüften, fanden wir stets kleine, aber scharf nachweisbare Mengen Ammoniak im Destillat. Ferner erwies sich, dass die gefärbte Flüssigkeit durch Zusatz einiger Tropfen Ammoniak augenblicklich[1]) wasserklar und farblos wird. Die natürliche Erklärung dieser Beobachtungen ist, dass an der Kathode sich etwas Ammoniak bildet, welches bewirkt, dass in der die Kathode bespülenden Lösung etwas Silberoxyd in feinster Verteilung — als ein „Sol" — entsteht.

[1]) Billitzer, Ber. d. Deutschen Chem. Ges. 35, 1929 (1902).

[1]) Durch Lichtbogenzerstäubung zwischen Silberdrähten in destilliertem Wasser nach Bredig erzeugte und filtrierte Silbersole zeigten diese Eigenschaft nicht. Man vergl. die übereinstimmenden Angaben von C. Paal (Ber. d. Deutschen Chem. Ges. 35, 2206 und 2224) über diesen Unterschied der Silber- und Silberoxydsole.

Beim Quecksilber fanden wir nun die Dinge ganz gleichartig. Wir benutzten dieselbe Versuchsanordnung wie beim Silber. Die Lösung enthielt 1 g $HgNO_3$ in 1200 ccm Wasser Die Kathode bestand entweder aus demselben Platinblech oder aus Blechen von Silber, Zink, Blei oder Eisen. Die Stromstärke betrug bei der Platinelektrode 0,2 bis 0,3 Amp. Bei den anderen Elektroden wurden solche Stromstärken benutzt, dass die Stromdichte ähnlich der an der Platinkathode verwendeten war. Wir erhielten auch hier ohne Licht- und Funkenbildung die von Herrn Billitzer beschriebenen gefärbten Lösungen. Aber wir konnten auch hier nach Destillation der filtrierten Lösung mit Alkali stets Ammoniak im Destillat mit Nesslerschem Reagens scharf nachweisen. An Eisenkathoden, an denen nach Herrn Billitzer das Phänomen besonders schön auftritt, war die Ammoniakbildung besonders erheblich. Es ist klar, dass es einer so scharfen Reagens wie des Nesslerschen bedarf, um das Ammoniak im Destillate nachzuweisen, denn bei der geringen Menge des Stromes, der in dem höchstens 12 Minuten dauernden Versuch aufgewandt wird, kann die Ammoniakbildung hier wie bei der Silberlösung nur klein sein, zumal sie keineswegs dem Gesamten, sondern nur einem Teil der kathodischen Stromwirkung entspricht. Herr Billitzer sagt, er habe sich überzeugt, dass nicht der Mercurius solubilis Hahnemanni in seinen Solen vorlag. Er giebt nicht an, wie er sich davon überzeugt hat. Aber gleichviel, ob die hier elektrochemisch bereiteten „Quecksilbersole" identisch sind mit den Lösungen des Mercurius solubilis Hahnemanni, die nach der von Billitzer selbst angezogenen Stelle des Gmelin-Krautschen Lehrbuches von Mitscherlick bei der Einwirkung von Ammoniak auf Mercuronitrat beobachtet worden sind, so sind sie jedenfalls unter Einwirkung von Ammoniak auf die Lösung zustande gekommen und nicht durch Wegstäubung des Quecksilbers von der Kathode zu deuten.

Wir haben im Anschluss daran qualitative Versuche über die Ergebnisse der Elektrolyse 0,1 prozentiger Lösung von Kaliumnitrat an Kathoden aus Blei, Eisen, Zink und Platin (blank) gemacht und bei gleichartiger Arbeitsweise und mit demselben Reagens stets Ammoniakbildung nachgewiesen, die beim Eisen besonders erheblich war. An der Bleikathode liess sich, wie zu erwarten, bei wesentlicher Verkleinerung der Elektrodenfläche (Erhöhung der Stromdichte) leicht das total verschiedene, von Bredig und Haber beschriebene Phänomen der Bleizerstäubung zufolge intermediärer Bildung von Bleikalium an der Kathode erhalten.

Es liegt danach so, dass die Sole, welche Herr Billitzer bei der Elektrolyse von Silber- und Quecksilbersalzlösungen erhalten hat, nicht Metallsole sind, die durch eine Zerstäubung des Kathodenmetalls entstehen, sondern Sole von Quecksilber- und Silberverbindungen, deren Zustandekommen durch die Nitratreduktion bedingt wird.

Karlsruhe, 26. Juni 1902.

(Eingegangen: 28. 6.)

ÜBER ELEKTROLYTISCHE GEWINNUNG VON CHLOR UND ALKALI NACH DEM SOLVAY-KELLNERSCHEN QUECKSILBER-PROZESS.

Von *F. Glaser.*

Die elektrolytische Darstellung von Chlor und Alkali unter Anwendung einer Kathode aus Quecksilber ist im Prinzip schon lange bekannt. Dass sie sich erst seit den letzten Jahren im Grossbetrieb eingeführt hat, lag wohl zum Teil an den bedeutenden technischen Schwierigkeiten, zum Teil daran, dass eine Einführung des Prozesses im grossen mit ganz erheblichen pekuniären Forderungen verbunden war, die nur wenige grössere Fabriken erfüllen konnten.

Von den bis jetzt in Anwendung gekommenen Prozessen verdient seiner verhältnismässig grossen Einfachheit wegen der in dem D. R.-P. Nr. 104900 vom 19. März 1898 geschützte Prozess von Solvay, der sich an das von Kellner eingeführte Verfahren anlehnt, besondere Beachtung. Das bei der Elektrolyse sich bildende Amalgam wird durch einen beständig durch den Apparat cirkulierenden Quecksilberstrom hinweggeführt, und zwar so, dass auf der einen Seite des Apparates das reine Quecksilber eintritt und auf der andern

Seite, mit Amalgam beladen, wieder herausläuft, um in den Amalgam-Zersetzungsapparat zu gelangen und von diesem aus wieder neu in den Prozess einzutreten. Unter der Annahme, dass das Amalgam, als der spezifisch leichtere Teil, sich vornehmlich an der Oberfläche des Quecksilbers ansammelt, hat Solvay die im Apparat befindliche Quecksilberschicht sehr niedrig genommen, so dass das die Kathode durchfliessende Quecksilber gewissermaassen das Amalgam hinwegschiebt und aus dem Apparat entfernt. Die Einfachheit der in dem erwähnten Patent beschriebenen Apparatur legte den Wunsch nahe, den ganzen Prozess zu einem Laboratiumsprozess im kleinen zu gestalten, an welchem man dann die Einzelheiten des Verfahrens verfolgen konnte. Da es mir zunächst nur um den rein elektrolytischen Prozess zu thun war, so habe ich meine Versuche auf diesen beschränkt und von einer Untersuchung des Amalgam-Zersetzungsverfahrens einstweilen abgesehen.

Der Apparat, welcher im wesentlichen den von Solvay gemachten Angaben entspricht, ist in Fig. 174 wiedergegeben. Als Elektrolysiergefäss diente ein Kasten *A* aus Schwarzblech, welcher in seinem Innern mit einer Cementschicht von 2 bis 2,5 cm Dicke ausgekleidet war. Diese Cementschicht wurde mit dünnen, möglichst aneinander gepassten Glasplatten belegt, deren Fugen mit Cement gedichtet wurden. Die äussere Länge des Kastens betrug 49 cm, seine Breite 14,5 cm, seine Höhe 10 cm, während seine inneren Dimensionen sich entsprechend auf 44 cm, 8,8 cm und 6 cm beliefen. In dem Gefäss und dem Cement war eine Anzahl Oeffnungen angebracht, welche den elektrolytischen Vorgang im Innern zu beobachten gestatteten.

Rechts und links am Boden des Kastens bei *m* und *n* befanden sich zwei 1 cm weite Löcher, welche zur Zu-, bezw. Abführung des cirkulierenden Quecksilbers dienten. Der Boden selbst war seiner Länge nach trapezförmig (*T*) um 2,5 cm erhöht. Auf der linken Seite von *T* war eine 2 mm hohe Barriere *b* angebracht, welche verhinderte, dass das bei *m* eintretende und *T* bedeckende Quecksilber direkt abfliessen konnte. Hierdurch wurde bewirkt, dass das Quecksilber von *b* bis zur rechten Seite des Gefässes eine niedere Schicht bildete und als Kathodenfläche stets zusammenhängend war.

Hatte das fliessende Metall die Höhe der Barriere überschritten, so floss es schnell, ohne jedoch den Kontakt mit der Kathode zu verlieren, durch die Oeffnung *n* ab, um zunächst in einen Ueberlauf *U* einzutreten, welcher das Niveau bei *n* zu regulieren gestattete. Die Schnelligkeit, mit welcher das Quecksilber fliessen sollte, wurde durch den Hahn *H* geregelt, welcher unterhalb der als Reservoir dienenden Flasche *R* angebracht war. Letztere trug eine Anzahl Marken und liess mit Hilfe derselben die Geschwindigkeit kontrollieren, mit welcher das Metall den Apparat durchfloss.

Fig. 174.

Der Deckel des Elektrolysiergefässes, welcher ebenfalls mit Cement ausgekleidet war, besass vier Oeffnungen, eine zur Einführung der Anode, eine zum Absaugen des Chlors, je eine für die Ab-, resp. Zuführung des Elektrolyten. Der Deckel konnte vermittelst Gummi-Einlage und Eisenbändern luftdicht auf den Kasten angepresst werden.

Die Zuführung des negativen Stromes geschah seitlich bei *K*. Das als Kathode dienende Quecksilber hatte eine Oberfläche von 330 qcm. Die Anode *aa* bestand aus einem Platiniridiumnetz in einer Länge von 35 cm und einer Breite von 6 cm. Die Gesamtausdehnung der Anode war demnach 210 qcm, während die Gesamtoberfläche des Platiniridiums, etwa 150 qcm betrug. Die Zufuhr des positiven Stromes nach dem Netz geschah durch Kupferdrähte, welche in eine Glas-

röhre eingeschmolzen waren und an 24 Stellen den Strom an etwa 0,25 mm dicke, durch die Glaswände hindurchgehende Platiniridiumdrähte verteilte. Von diesen Drähten wurde der Strom dem Netze zugeführt. Die einzelnen Drähte des Netzes hatten selbst nur einen Querschnitt von 0,1 mm. Durch diese Stromverteilung wurde innerhalb des Netzes ein nur ganz unwesentlicher Potentialabfall erzielt.

Der ganze Kasten *A* ruhte auf vier eisernen Stützen von je 22 cm Höhe, welche ihrerseits auf einem Holzbrett aufgeschraubt waren.

Da, wie erwähnt, auf eine Gewinnung der Alkalilauge verzichtet wurde, so habe ich das bei *n* abfliessende Amalgam direkt in titrierte Salzsäure übergeführt. Die Zersetzung des Amalgams geschah in der mehrfach gebogenen Röhre *Z*, welche, um einen möglichst langsamen Fluss desselben zu bewirken, nur sehr schwach gegen die Horizontale geneigt und zum Teil mit Glasstücken und Perlen angefüllt war. Bei *W* befand sich ein T-förmiges Einsatzrohr, welches den in *Z* entwickelten Wasserstoff entweichen liess. Das von dem Alkali befreite Quecksilber floss bei *Q* wieder ab und wurde in das Reservoir *R* zurückgeführt, während bei *L* die Salzsäure abgelassen und nach dem Ausspülen der Röhre und dem Auffüllen auf ein bestimmtes Volum titriert wurde.

Sämtliche Versuche wurden mit Chlorkalium angestellt, da dieses Salz nach den in der Technik gemachten Erfahrungen die einfachsten Verhältnisse zu bieten scheint. Als Elektrolyt diente eine 26 bis 30 volumprozentige Lösung. Um möglichst vergleichbare Resultate zu erhalten, wurde der Apparat vor jedem Versuche mit neuer Chlorkaliumlösung beschickt und die Elektrolyse jeweils auf die gleiche Zeitdauer ausgedehnt[1]).

Ueber die bei den technischen Prozessen obwaltenden Spannungsverhältnisse ist bisher nichts Maassgebendes bekannt geworden. Allerdings existieren einige wenige Angaben, die aber so allgemein gehalten sind, dass sich aus denselben nichts entnehmen lässt. Nachstehende Tabelle giebt uns eine Uebersicht über die Stromdichten und die entsprechenden Spannungen. Die anodischen Stromdichten wurden auf die von dem Platiniridium eingenommene Oberfläche nach Abzug der Maschen bezogen.

Tabelle I.

D_A pro qcm Oberfläche	D_K pro qcm Oberfläche	Volt zu Anfang der Elektrolyse	Volt nach einer Stunde
0,005	0,0024	3,2	—
0,011	0,005	3,25	—
0,017	0,008	3,32	3,38
0,028	0,013	3,45	3,85
0,065	0,030	3,85	4,20
0,093	0,041	4,20	4,58
0,11	0,050	4,60	4,95
0,22	0,100	5,15	5,60

Die vertikale Entfernung der Elektroden betrug 3,5 cm. Für eine 20 gewichts-, resp.

Fig. 175.

22,7 volumprozentige Chlorkaliumlösung berechnet sich bei einer durchschnittlichen Oberfläche der Elektroden von 260 qcm der Widerstand nach den Tabellen von Kohlrausch zu rund 0,05 Ohm. Da man in der Technik nach den Angaben von Kellner[1]) mit Stromdichten von 0,08 bis 0,5 Amp/qcm arbeitet, so dürfte die Badspannung immerhin 5 Volt und mehr betragen. Die einer Stromdichte von 0,005 Amp/qcm entsprechende Spannung von 3,2 Volt entspricht ungefähr der Zersetzungs-Spannung des Chlorkaliums bei den gegebenen Verhältnissen, wie dies beistehende Kurve (Fig. 175) veranschaulicht. Die Kurve zeigt, dass bis zu 3 Volt so

1) Als durchschnittliche Zeitdauer wurde eine Stunde gewählt und nur in einzelnen Fällen der Versuch auf längere Zeit ausgedehnt. Von einem kontinuierlich fortgesetzten Prozesse musste bei den gegebenen Verhältnissen selbstverständlich abgesehen werden, zumal das anhaltende Arbeiten mit Quecksilber recht beschwerlich ist.

1) Bericht über den III. internationalen Kongress für angewandte Chemie, Wien 1898, 423.

gut wie kein Strom durch den Elektrolyten geht. Erst von 3 Volt an beginnt sie merkbar zu steigen, um bei 3,1 Volt einen deutlichen Knickpunkt nach aufwärts zu zeigen. Es wächst dann bei der Zunahme um 0,1 Volt, die Stromstärke durchschnittlich um 0,04 Amp., solange der Elektrolyt noch wenig Chlor enthält. In dem Maasse, in welchem sich der letztere mit Chlor sättigt, steigt die Spannung, ohne dass die Stromstärke entsprechend wächst.

Die Spannung von 3,1 Volt entspricht nun ungefähr der E. K., welche das Element Kaliumamalgam-Chlorkalium-Chlor zeigt. Die Spannung des Kaliumamalgams gegen Zinkamalgam in einer Lösung von Chlorkalium ($^1/_1$ normal) ist von Le Blanc[1]) gleich 1,095 Volt gefunden worden. Da das Einzelpotential des Zinkamalgams + 0,52 Volt beträgt, so würde das Potential des Kaliumamalgams gegen Chlorkaliumlösung für sich 1,61 betragen, bezogen auf die Normalelektrode = — 0,56 Volt, bezw. die Wasserstoffelektrode = — 0,22 Volt. Bezieht man die Zahlen auf die Normal-Wasserstoffelektrode = 0, so würde das Einzelpotential des Kaliumamalgams um 0,22 Volt zu vermehren sein, also auf 1,83 Volt kommen. Da die Chlorelektrode, verglichen mit der Normal-Wasserstoffelektrode = 0 einen Potentialsprung von 1,31 Volt zeigt, so müsste die E. K. der Kette Kaliumamalgam-Chlorkalium-Chlor = 1,83 + 1,31 = 3,14 Volt betragen. Thatsächlich zeigt das Voltmeter, wenn der Strom unterbrochen wird, die Spannung von 3,14 Volt an, solange noch Amalgam in dem Apparat vorhanden ist. In dem Maasse als dasselbe durch das cirkulierende Quecksilber hinweggeführt wird, sinkt die Spannung, um dann, nachdem alles Amalgam entfernt ist, auf 1,1 Volt zu fallen.

Mit zunehmendem Chlorgehalt wächst, wie die Tabelle I zeigt, die Spannung, und zwar durchschnittlich innerhalb einer Stunde um 0,4 Volt. Diese Spannungszunahme entspricht ungefähr der Sättigung des Elektrolyten an Chlor. Wenigstens ist sie angenähert konstant, wenn wir mit anodischen Stromdichten von 0,028 bis 0,22 Amp/qcm, also sehr variierenden Stromstärken arbeiten, während sie bei niederen Stromdichten, bei welchen innerhalb einer Stunde der Sättigungsgrad an Chlor offenbar noch nicht erreicht ist, kleiner ist. Wird bei höheren Stromdichten die Elektrolyse länger als eine Stunde fortgesetzt, so nimmt die Spannung zu. Diese Spannungsvermehrung ist aber einer Verarmung des Elektrolyten an Chlorkalium zuzuschreiben.

Die Stromausbeute ist zu Anfang eines jeden Versuches, der mit neuer Chlorkaliumlösung ausgeführt wird, sehr hoch. Mit zunehmendem Chlorgehalt tritt aber dadurch, dass das Chlor durch Diffusion mit der Quecksilber-Oberfläche in Berührung kommt, mehr oder weniger starke Depolarisation ein. Unter Umständen wird diese so beträchtlich, dass die Stromausbeute gleich Null wird, dass also durch den Strom ebensoviel *KCl* zersetzt, wie durch Depolarisation aus Amalgam und Chlor zurückgebildet wird. Das Voltmeter sinkt dabei nach kurzen Schwankungen von seinem, der jeweiligen Stromstärke entsprechenden Stand plötzlich auf 3,35 bis 3,45 Volt, während das Ampèremeter seinen Stand unverändert beibehält.

Im Gegensatz zu den Stromverlusten, welche durch die Wiedervereinigung des Chlors mit dem Alkali entstehen, sind die Stromverluste, welche durch die zersetzende Wirkung des Amalgams auf das Wasser des Elektrolyten veranlasst sind, nur sehr unbedeutend. In dem Apparat ist meist nur eine geringe Wasserstoffentwicklung zu bemerken, die selbst dann, wenn sie etwas lebhafter wird, in keinem Verhältnis zu den Stromverlusten steht, die bei einem grossen Teil der Versuche beobachtet wurden. Allerdings wird die Wasserstoffentwicklung entschieden lebhafter, wenn der Elektrolyt durch Aluminium-, Eisen- oder Chromsalze verunreinigt ist. Es bildet sich hier wohl das Element Kaliumamalgam-Elektrolyt-Metall, welches die Wasserstoffentladung begünstigt.

Nachstehende Tabellen zeigen nun deutlich, durch welche Momente die Stromausbeute beeinflusst wird. Die einzelnen Tabellen sind geordnet nach der Geschwindigkeit, mit welcher das Quecksilber den Apparat durchfliesst, und innerhalb der einzelnen Reihen nach der Stromstärke und dem Prozentgehalt des Quecksilbers an Kalium, letzteres berechnet unter der Annahme, dass die Ausbeute theoretisch ist.

Wenn wir die Werte der Tabellen II und III, und die Mittelwerte der Tabelle IV betrachten,

---

1) Zeitschr. f. physik. Chem. **5**, 473.

Tabelle II.

Versuch Nummer	Anzahl Minuten, in welchen 500 ccm *Hg* den Apparat durchfliessen	Kathodische Stromdichte pro qcm Amp.	Prozentgehalt des Amalgams an Kalium	Ausbeute %	Dauer des Versuches Stunden
1	2	0,0151	0,0036	Vollkommene Depolarisation	1
2	2	0,0181	0,0043	" "	1
3	2	0,0303	0,0072	" "	1
4	2	0,0303	0,0072	" "	1
5	2	0,0455	0,0107	64	1
6	2	0,0469	0,0111	73	1
7	2	0,0485	0,0115	Vollkommene Depolarisation	1
8	2	0,0485	0,0115	" "	1
9	2	0,1000	0,0236	86	1

Tabelle III.

Versuch Nr.	Anzahl Minuten, in welchen 500 ccm *Hg* den Apparat durchfliessen	Kathodische Stromdichte qro qcm Amp.	Prozentgehalt des Amalgams an Kalium	Ausbeute %	Dauer des Versuches Stunden
10	10	0,0076	0,0089	64	1
11	10	0,0076	0,0089	45	3
12	10	0,0151	0,0180	48	1
13	10	0,0303	0,0360	58	1
14	10	0,0424	0,0500	62	1
15	10	0,1000	0,1181	87	1

Tabelle IV.

Versuch Nr.	Anzahl Minuten, in welchen 500 ccm *Hg* den Apparat durchfliessen	Kathodische Stromdichte pro qcm Amp.	Prozentgehalt des Amalgams an Kalium	Ausbeute %	Durchschnittliche Ausbeute %	Dauer des Versuches Stunden
16	5	0,0151	0,0089	Vollkommene Depolarisation		1
17	5	0,0303	0,0178	50	72	1
18	5	0,0303	0,0178	78		1
19	5	0,0303	0,0178	51		1
20	5	0,0303	0,0178	92		1
21	5	0,0303	0,0178	69		1
22	5	0,0303	0,0178	92		1
23	5	0,0394	0,0233	76		1
24	5	0,0424	0,0250	68	70	1
25	5	0,0424	0,0250	67		2
26	5	0,0455	0,0268	66		1
27	5	0,0485	0,0286	68		1½
28	5	0,0485	0,0286	82		3
29	5	0,0485	0,0286	63		2
30	5	0,1000	0,0590	84	88	1
31	5	0,1000	0,0590	86		1
32	5	0,1000	0,0590	95		1

so kommt das eine sofort zur Erscheinung, dass bei allen versuchten Durchflussgeschwindigkeiten des Quecksilbers die Ausbeute bei hoher Stromdichte gut wird, während sie bei ganz niederer sehr schlecht ist. Bei mittleren Stromdichten ist die Ausbeute mässig, und zwar zeigt sie hier innerhalb ziemlich weiter Grenzen die gleichen Durchschnittsresultate. Wenigstens ergeben nach Tabelle IV die Stromdichten von 0,0303 und 0,0485 im Mittel die gleiche Ausbeute. Allerdings ist zu bemerken, dass die Kürze der Versuchszeit hier die Ausbeute bei niederer Stromdichte verhältnismässig günstig erscheinen lässt, weil der Elektrolyt erst zu Ende des Versuches reichlich Chlor enthält und die depolarisierende Wirkung desselben nur ganz zuletzt in vollem Maasse zur Geltung kommt. Einen direkten Beweis hierfür giebt der Vergleich der Versuche 10 und 11. Wird der Versuch 10 längere Zeit fortgesetzt, so sinkt die Ausbeute ganz erheblich. Unter der Annahme, dass dieselbe in der ersten Stunde 64 % betrug, sinkt sie in der zweiten und dritten Stunde auf 35 %. In der dritten Stunde ist jedenfalls die Ausbeute noch erheblich geringer, nach der minimalen Wasserstoffentwicklung zu schliessen, welche in dem Amalgam-Zersetzungsapparat zu beobachten war.

Die Verhältnisse werden noch übersichtlicher, wenn wir die Tabellen nach der Konzentration des Amalgams betrachten. Untersteigt dieselbe den Wert von etwa 0,012 %, so wird die Depolarisation sehr erheblich, meist so stark, dass nach einiger Zeit die Ausbeute gleich Null wird. (Versuche 1 bis 4, 7, 8, 16.) Diese vollständige Depolarisation tritt bei geringen Stromdichten regelmässig ein, bei höheren (bis 0,05 Amp/qcm) nicht immer. Es scheint hier ebensowohl die geringe Konzentration des Amalgams, als die durch das schnellere Fliessen veranlasste Erschütterung die Depolarisation zu beschleunigen. Bei einer Konzentration des Amalgams von 0,012 bis 0,02 % steigt zwar die Ausbeute, ist aber immer noch sehr ungleichmässig. (Versuche 17 bis 23.)

Diese Ungleichmässigkeit hat möglicherweise ihre Ursache lediglich in der Apparatur und ist vielleicht auf rein mechanische Verhältnisse zurückzuführen. Einerseits ist es wohl anzunehmen, dass bei der verhältnismässig geringen Geschwindigkeit, mit welcher das Quecksilber den Apparat durchfliesst, gewisse Stellen der Kathode

von der Bewegung gar nicht berührt werden. Auf der andern Seite kann durch plötzliche Erschütterungen der Grad der Depolarisation erheblich gesteigert werden. Ich habe einige Male beobachtet, dass plötzliche Erschütterungen, die der Apparat zufälligerweise von aussen her erhielt, momentan die Depolarisation ganz bedeutend beeinflusste, in einem Falle sogar zur vollständigen Depolarisation führte, so dass die Ausbeute von diesem Moment an gleich Null wurde.

Enthält das Amalgam mehr als 0,02 % an Kalium, so wird die Ausbeute gleichmässiger, um bei einem Gehalte von etwa 0,06 % Kalium die ziemlich konstante Höhe von 90 % zu erreichen. (Versuche 9, 15, 23 bis 29 und 30 bis 32.) Es hat also den Anschein, als ob das Amalgam gegenüber dem Chlor um so widerstandsfähiger ist, je höher seine Konzentration ist; jedenfalls steigt die absolute Menge des Amalgams, welche sich zersetzt, nicht proportional mit dem Gehalt des Quecksilbers an Kalium-Metall, sondern nimmt in geringerem Maasse zu wie der Amalgamgehalt.

Nimmt man als Grundlage für die angeführten Verhältnisse die Geschwindigkeit, mit welcher das Quecksilber den Apparat durchfliesst, so ergiebt sich, dass bei geringer und mittlerer Stromstärke eine grössere Geschwindigkeit nachteilig wirkt, anderseits aber auch ein sehr langsames Fliessen zu vermeiden ist, weil das Amalgam nicht schnell genug aus dem Apparat herausgeschafft wird. Bei höheren Stromdichten, übt die Geschwindigkeit, mit welcher das Quecksilber strömt, keinen Einfluss aus (Versuche 9, 15, 30, 31, 32).

In der Praxis arbeitet man, wie oben erwähnt, mit Stromdichten, welche pro qcm 0,08 bis 0,5 Amp. betragen, welche also durchschnittlich erheblich höher sind, als die oben angeführten Zahlen. Die Vorteile dieser höheren Stromdichten liegen, abgesehen davon, dass man in kürzerer Zeit mehr Chlor und Alkali gewinnt, nach den obigen Daten auf der Hand. Dazu kommt noch, dass die Temperatur des Elektrolyten bei höherer Stromstärke nicht unerheblich steigt — bei 0,1000 Amp/qcm bis zu 40° —, dass also bei dieser höheren Temperatur die Lösung weniger aufnahmefähig für Chlor wird. Von dieser Thatsache ausgehend, habe ich, als ich bei niederem Stromdichten keinerlei befriedigende Resultate erhalten konnte, versucht, die Ausbeute durch Erwärmen zu steigern. In der That erhielt ich beim Erwärmen auf 50 bis 60° durchschnittlich eine um 10 % erhöhte Ausbeute. Es wurde aber von einer weiteren Verfolgung dieser Versuche Abstand genommen, da der Apparat bei höherer Temperatur zu sehr litt. Es ist anzunehmen, dass mit noch höherer Temperatur sich die Ausbeute noch vermehren lässt; vermutlich lassen sich auch darauf die angeblich hohen Resultate des von Rhodin[1]) eingeführten Apparates, der bei 100° arbeitet, zurückführen.

Die Wiedervereinigung von Alkalimetall mit Chlor hat man in der Technik dadurch herabzusetzen versucht, dass man direkt über der Quecksilberkathode beständig einen Strom höchst konzentrierter Alkalichloridlösung langsam fliessen lässt. Dieselbe trennt, da sie für Chlor weniger aufnahmefähig ist, als eine verdünntere Lösung gewissermaassen den an der Anode mit Chlor gesättigten Elektrolyten von der Kathode. Bei einer derartigen Anordnung wird es offenbar nicht mehr darauf ankommen, ob man mit niederer oder hoher Stromdichte, mit niederer oder hoher Ausfluss-Geschwindigkeit arbeitet, sondern man wird unter allen Umständen eine gleichmässig gute Ausbeute zu erwarten haben. Besondere Versuche haben diese Erwartungen bestätigt; als trennende Schicht wurde hier keine Chlorkaliumlösung, sondern eine Art von Diaphragmen aus gallertartiger Kieselsäure verwandt, die sich als besonders zweckmässig erwiesen, da sie den Widerstand nur unwesentlich erhöhen und mit Leichtigkeit herzustellen und im Apparat anzubringen sind. Diese Kieselsäurediaphragmen werden bereitet, indem man 50 ccm einer käuflichen Kali-Wasserglaslösung mit 50 ccm Wasser verdünnt, dazu 70 ccm Salzsäure — (5 ccm konzentrierte HCl zu 100 ccm H_2O) — giebt und diese Mischung, nachdem sie etwas zähflüssig geworden ist, ausgiesst. Die Masse kann entweder direkt über dem Quecksilber ausgegossen werden oder zwischen die Oeffnungen eines Gitterwerks aus Glas oder einem andern widerstandsfähigen Material, welches der gallertartig erstarrenden Kieselsäure den nötigen Halt gewähren soll. Das so hergestellte

1) D. R.-P. Nr. 102774, vom 8. Nov. 1896.

Tabelle V.

Versuch Nummer	Art des Diaphragmas	Anzahl Minuten, in welchen 500 ccm Hg den Apparat durchfliessen	Kathodische Stromdichte pro qcm Amp.	Ausbeute %	Dauer des Versuches Stunden	Bemerkungen
33	Asbestplatte durchlöchert mit Wasserglas + KCl ausgegossen	2½	0,0424	98	1	
34	desgl.	3½	0,0424	96	1	
35	desgl.	5	0,0424	96	2	
36	desgl.	9	0,0424	98	1	
37	desgl.	20	0,0424	97	1	
38	Asbestplatte durchlöchert mit Wasserglas + HCl ausgegossen	4	0,0485	95	1	Versuch mit bereits Cl-haltiger Lauge
39	Wasserglas + KCl	4½	0,0485	96	1	
40	desgl.	4½	0,0485	94	1	
41	Wasserglas + HCl	5	0,0485	88	3	das Diaphragma war zerrissen
42	Sand	4	0,0485	91	1	
43	Sand + Wasserglas + HCl	5	0,0485	96	1	

Gitterdiaphragma wird entweder auf die Quecksilberkathode gelegt oder je nach Bedürfnis in einiger Entfernung über der Quecksilberschicht angebracht. Letztere Art und Weise der Anpassung des Diaphragmas dürfte bei länger andauernden elektrolytischen Prozessen vorzuziehen sein. Die Fugen zwischen den Wänden des Elektrolysiergefässes und dem Diaphragma werden dann mit der oben angegebenen Wasserglasmischung ausgegossen. Es empfiehlt sich, dem Diaphragma eine etwas geneigte Lage zu geben und an der am höchsten liegenden Seite mit einer Auszugsöffnung für den an der Kathode ausgeschiedenen Wasserstoff zu versehen. Die Wasserstoffentwicklung ist ja an und für sich nur sehr gering; bei länger andauernden Prozessen wirkt sie aber immerhin störend und veranlasst leicht ein Zerreissen des Diaphragmas, wenn das Gas nicht entweichen kann. Dass sich zwischen Quecksilber und Diaphragma, wenn man letzteres direkt auf der Kathode ausgiesst, keine Schicht des Elektrolyten befindet, hat auf den Gang der Elektrolyse keinen Einfluss, da das Chlorkalium durch die gelatinöse Kieselsäure so schnell nachdiffundiert, dass kein nachteiliger Einfluss bemerkbar wurde.

An Stelle der gelatinösen Kieselsäure kann man auch gewöhnlichen Sand als Diaphragma benutzen, welchen man gleichmässig auf der Kathode ausstreut. Die Ausbeute wird durch diese Sandschicht ebenfalls über 90 % erhöht; jedoch wird durch die Bewegung des Quecksilbers der Sand leicht verschoben und hierdurch das Diaphragma an einzelnen Stellen unterbrochen.

Nachstehend seien einige Zahlen angeführt, welche unter Anwendung der genannten Diaphragmen erhalten wurden. Wie man sieht, steigen die Ausbeuten, welche unter den gleichen Verhältnissen ohne Diaphragmen auf 60 bis 80 % kamen, bis 98 % und fallen nur in einem Falle, in welchem das Diaphragma zerrissen war, auf 88 %. Dabei ist es gleichgültig, ob man das Quecksilber mit kleiner oder grosser Geschwindigkeit fliessen lässt.

Die in der vorliegenden Arbeit gewonnenen Resultate sind, kurz zusammengefasst, folgende:

1. Die Stromverluste sind zum grössten Teil auf die depolarisierende Wirkung des Chlors auf das Alkaliamalgam zurückzuführen. Stromverluste infolge Zersetzung des Wassers sind von untergeordneter Bedeutung.

2. Gute Ausbeuten sind nur bei hohen Stromdichten zu erzielen; arbeitet man jedoch mit eigens dazu hergestellten Diaphragmen, so wird die Ausbeute auch bei niederen Stromdichten gut.

Zum Schluss sei es mir gestattet, Herrn Professor Le Blanc für das grosse Interesse, welches er meiner Arbeit gewidmet hat, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Mitteilung aus dem physikalisch-chemischen (elektrochemischen) Laboratorium der technischen Hochschule.

Karlsruhe, im Juli 1902.

(Eingegangen: 7. Juli.)

ZU MEINER RECHTFERTIGUNG.

Von *O. Urbasch.*

Herr Professor Drude hat in dieser geschätzten Zeitschrift (Nr. 17, 1902) in seiner „Entgegnung gegen Dr. Urbasch" das in meiner Dissertation angegebene Experiment, die Rotation von mit Wasser überschichteter Schwefelsäure in einem geeigneten Magnetfeld, durch neuerdings angestellte Versuche nicht bestätigt gefunden. Er führt nämlich die erwähnte Beobachtung auf eine Täuschung zurück, die nach seiner Meinung von einer unregelmässigen Bewegung herrührt, verursacht durch das Aufgiessen von Wasser auf konzentrierte Schwefelsäure oder durch unregelmässige Diffusions- und kapillare Ausbreitungs-Erscheinungen. Herr Professor Drude verzichtet auf eine weitere Diskussion, da dieselbe notwendig unfruchtbar sein würde und hält überhaupt seine Ausführung in einem Tone, der um so weniger am Platze ist, als sich Herr Professor Drude im Unrecht befindet.

Im Interesse dieser für die physikalische Chemie wichtigen Experimente und zu meiner persönlichen Rechtfertigung habe ich mich an Herrn Professor Nernst mit der Bitte gewendet, er möge mit dem Apparat, mit welchem ich die Experimente angestellt habe, die Versuche wiederholen. Für das überaus grosse Entgegenkommen, welches mir von dieser Seite her zuteil wurde, benutze ich hier die Gelegenheit, meinen innigsten Dank auszusprechen.

Ich will nun die Gründe auseinandersetzen, weshalb die neuerdings von Professor Drude angestellten Versuche misslungen sind. Der Experimentator war abermals der irrigen Meinung, dass sein Elektromagnet ein kräftiges Magnetfeld erzeuge. In Fig. 176 sind die Pole seines Apparates gezeichnet, und zwar hatten dieselben cylindrische Form und die aus der Zeichnung ersichtlichen Dimensionen. Die Pole wurden dem grossen Elektromagnet des Giessener Physikalischen Institutes aufgesetzt, und es soll hier der günstige Fall angenommen werden, dass dieser Apparat so kräftig magnetisiert wurde, dass die Pole P_1 und P_1', welche für zwei verschiedene Versuche dienten, mit Magnetismus in einem Grade gesättigt waren, dass 20000 Kraftlinien pro Quadratcentimeter Querschnitt erzeugt wurden. Nach dieser Annahme sendet der Pol P_1 mit einem Querschnitt von 9,62 qcm 192,400, der Pol P_1' mit einem Querschnitt von 5,31 qcm 106,200 Kraftlinien aus. Diese Kraftlinien durchsetzen bei dem Drudeschen Kontrollexperiment die Trennungsfläche von Wasser und konzentrierter Schwefelsäure, welche in der Glasschale G von 10 cm Diameter erzeugt wurde. Die Trennungsfläche besass daher einen Querschnitt von 78,5 qcm, und wenn angenommen wird, dass alle erzeugten Kraftlinien durch dieselben hindurchtreten (was sicher nicht zutrifft), so kommen im Durchschnitt auf 1 qcm Trennungsfläche beim ersten Versuch 2500, beim zweiten Versuch 1400 Kraftlinien. Von diesen Kraftlinien kommen nur die horizontalen Komponenten zur Wirkung, so dass auf diese Weise die Kraftlinienzahlen pro Quadratcentimeter noch weitere Erniedrigungen erfahren. Und von diesem Feld behauptet Herr Professor Drude, dass es sicher stärker war, als das von mir angewendete Magnetfeld. Nicht nur diese aus überaus günstigen Annahmen hergeleiteten Zahlen beweisen die Grundlosigkeit der aufgestellten Behauptung, sondern auch die Erfolge, welche Herr Professor Drude mit seinen als sehr kräftig bezeichneten Magnetfeldern gehabt hat[1]).

Fig. 176.

---

1) Diese kleine Rechnung wurde hier angestellt, um das Missverhältnis von der Gesamtzahl der Kraftlinien und der Grösse der Trennungsfläche zu zeigen. Ungünstig im allgemeinen ist jedoch noch der Umstand, dass unmittelbar unterhalb von P_1 oder P_1' ein sehr dichtes, ausserhalb dieses Raumes ein weniger dichtes Kraftfeld entsteht, und dass gerade das Drehungsmoment des dichten Feldes sehr gering ist, weil es in der Nähe der Drehungsaxe des Systems sich befindet, und ferner wegen seiner grossen Steilheit eine schwache horizontale Komponente besitzt.

Nach meiner Erfahrung, welche ich durch Anwendung von Polen mit verschiedenen Querschnitten an verschiedenen Apparaten mir erworben habe, hätte Herr Professor Drude bei dem Pol von 3,5 cm Durchmesser eine deutliche, wenn auch nicht starke Rotation beobachten müssen, wenn die Magnetisierung des Pol-

Wie muss nun der von Professor Drude angewendete Apparat abgeändert werden, damit der Versuch gut gelingt? — Man hat offenbar nichts anderes zu machen, als dem Pol P_1 einen grösseren Querschnitt zu geben. Wenn derselbe so bemessen wird, dass auf 1 qcm Trennungsfläche ungefähr 8000 bis 12000 Kraftlinien kommen, so gelingt das Experiment sehr schön und kann von mehreren Personen gleichzeitig beobachtet werden, wenn man Bärlappsamen auf die Flüssigkeit streut. — „Es ist jedoch bei der Versuchsausführung zu empfehlen, die Trennungsfläche näher an dem Pol P_1 zu erzeugen, weil daselbst das Magnetfeld eine grosse horizontale Komponente aufweist und ferner fast alle vom Elektromagnet erzeugten Kraftlinien die Trennungsfläche durchsetzen und nicht in grosser Zahl um die Krystallisierschale herumgehen können." Erzeugt man die Trennungsfläche in der Nähe des Poles mit grösserem Querschnitt, so tritt die Doppelrotation der Flüssigkeit ein, welche ich in dieser geschätzten Zeitschrift bereits beschrieben habe, und die durch die entgegengesetzt gerichteten Horizontalkomponenten des Feldes erzeugt wird [1]).

Herr Professor Drude bezeichnet den Kraftlinienverlauf, durch welchen diese Doppeldrehung erzeugt wird, als phantastisch und dessen Unmöglichkeit jedermann klar, der etwas genauer die Theorie der magnetischen Induktion kennt. —

Nun habe ich eben auf Grund der Theorie von der magnetischen Induktion diese Doppeldrehung vorher gesehen und erst gelegentlich, als Herr Professor Drude mit seinen „Bemerkungen zu Versuchen des Herrn Urbasch" mich zur Fortsetzung der in Giessen begonnenen Experimente veranlasste, diese Doppeldrehung durch den Versuch bestätigt gefunden. Ich muss jedoch den von Professor Drude erhobenen Vorwurf, dass der gezeichnete Kraftlinienverlauf der Wirklichkeit nicht entspricht, insofern gelten lassen, als die Krümmung der gezeichneten Kraftlinien übertrieben ist. Ich war mir jedoch dessen bewusst und habe diese Uebertreibung der Krümmung gebraucht, um deutlich hervortreten zu lassen, dass in einer Horizontalebene zwei entgegengesetzte Komponenten auftreten können, und dass ferner die Empfindlichkeit des Magnetfeldes in verschiedenen Höhen eine andere ist. Jedem, der sich mit diesen Experimenten befassen sollte, empfehle ich, folgende einfache Methode zur Untersuchung des Magnetfeldes seines Apparates anzuwenden. Auf den Pol P_2 wird eine mit ziemlich konzentrierter Kupfersulfatlösung gefüllte Krystallisierschale gestellt und in dieselbe ein einseitig paraffiniertes, kreisrundes Zinkscheibchen auf eine Weise hineingegeben, dass die nicht paraffinierte Seite dem Pol P_1 zugekehrt ist. Die Kupfersulfatlösung greift unter Bildung von Zinksulfat das Scheibchen an, und da diese chemische Reaktion auf eine Art eingeleitet ist, dass die Ionen in geordneten Bahnen Abstandänderungen vollführen müssen, so wird von ihnen ein Magnetfeld erzeugt, das im Verein mit jenem des Luftzwischenraumes die Ursache der Drehung der Kupfersulfatlösung ist. Wenn man nun mit Hilfe dreier Glasfäden das Zinkscheibchen durch die Kupfersulfatlösung vom Pol P_2 gegen den Pol P_1 parallel zu den Polflächen bewegt, so treten in jenen Höhen, wo das magnetische Feld zwei horizontale Komponenten von entgegengesetzter Richtung besitzt zwei konzentrische, entgegen gerichtete Drehungen auf. Durch diesen Versuch kann man sich eine genaue Vorstellung über den Verlauf der Kraftlinien im Luftzwischenraum bilden und auch jene Stellen ermitteln, welche nur eine einzige und deutliche Rotation aufweisen. —

Herr Professor Drude vermutet ganz richtig, dass ich bei der Meinung verharren werde, mich bei dem in Frage kommenden Experiment nicht getäuscht zu haben, und auch ich wende mich an den Leser, der sich für diese Versuche interessiert, dieselben „nachzukontrollieren", denn auch mir ist sehr viel daran gelegen, dass auch Herr Professor Drude nach meiner Promotion an die Thatsächlichkeit der Versuche glaubt.

In Bezug auf die Erklärung der Experimente, welche Herr Professor Drude im Kolloquium am Schlusse des Jahres 1900 aufgestellt hat, halte ich die Behauptung aufrecht, dass ich dieselbe mit dem Grundgesetz der Aktion und Reaktion als unvereinbar bezeichnet und meiner Meinung darüber sowohl mündlich als auch schriftlich Herrn Professor Drude gegenüber Ausdruck verliehen habe.

---

eisens den der obigen Rechnung zu Grunde liegenden hohen Wert erreicht hätte.

1) Siehe S. 152 dieser Zeitschrift.

Aus der Fussnote 2 auf Seite 152 dieser Zeitschrift deduziert Herr Professor Drude, dass ich die Nernstsche Diffusionstheorie nicht verstanden hätte, weil darin gesagt wird, dass die Prämisse seiner Erklärung nach unserer gegenwärtigen Auffassung des Difussionsvorganges unrichtig sei, da es nicht zutreffend ist, dass sich die positiven und negativen Ionen mit gleicher Geschwindigkeit bewegen. Zur Erläuterung dieser Bemerkung will ich hier die Nernstsche Diffusionstheorie in Kürze vorführen, um auch nebenbei zu zeigen, dass diese Theorie bereits ein Element in sich enthält, das die Entstehung magnetischer Felder durch den Diffusionsvorgang vorherrschen lässt. In Fig. 177 stellt *AB* die Trennungsfläche zweier verschieden konzentrierter Lösungen eines vollständig dissociierten Elektrolyten vor, die in einem Glasgefäss *G* übereinander geschichtet sind. Den Raum V_1 fülle der konzentrierte, den Raum V_2 der verdünnte Elektrolyt aus. Der Abstand der positiven von den negativen Ionen sei im ersten Elektrolyten durch die Strecke *a*, im zweiten durch die Strecke *b* versinnlicht. Das Ende des Diffusionsvorganges ist dadurch gekennzeichnet, dass der Elektrolyt den Raum $V_1 + V_2$ gleichmässig erfüllt. Der Abstand der positiven von den negativen Ionen ist dann offenbar grösser als *a* und kleiner als *b* und er soll durch die Strecke *c* dargestellt sein. Die Ursache der Diffusion ist der osmotische Druck, welcher zusammen mit der Reibung der Ionen im Lösungsmittel und mit der elektrostatischen Kraftwirkung der Ionen untereinander die Art und Weise bestimmt, in der sich die Abstandsänderung der Ionen vollzieht, um auf die Distanz *c* zu kommen. Herr Professor Nernst beschreibt auf S. 357 seines Lehrbuches der theoretischen Chemie den Diffusionsvorgang wie folgt:

Fig. 177.

„Denken wir z. B. zwei verschieden konzentrierte, aber hinreichend verdünnte Lösungen von Salzsäure, um von den nicht dissociierten Molekülen absehen zu können, miteinander in Berührung gebracht; dann wird, wie auf jedes in Lösung befindliche Molekül, sowohl auf das positiv geladene Wasserstoffion als auch auf das negativ geladene Chlorion die gleiche, vom Gefälle des osmotischen Druckes herrührende Kraft ausgeübt werden, welche sie von Orten höherer zu Orten niederer Konzentration hinführt. Nun besitzt aber das Wasserstoffion eine grössere Beweglichkeit als das Chlorion; es wird jenes dementsprechend dem letzteren ‚voraneilen' und somit wird thatsächlich eine ‚teilweise Scheidung der Ionen' vor sich gehen".

Wenn die Fig. 177 den Fall darstellt, von welchem hier die Rede ist, so wird offenbar das Wasserstoffion dem Chlorion so lange voraneilen, bis der Abstand *c* erreicht ist, und es bewegt sich daher schneller als das Chlorion, und aus diesem Grunde habe ich gesagt, dass sich die Ionen bei der Diffusion mit ungleicher Geschwindigkeit bewegen.

Die Art und Weise, wie sich diese Abstandsänderung vollzieht, ist jedoch bedingt durch die elektrostatischen Kräfte zwischen den Ionen. „Denn dadurch, dass die verdünntere Lösung einen Ueberschuss an Wassenstoffionen, die konzentrierte einen Ueberschuss an Chlorionen erhält, wird jene positiv, diese negativ elektrisch geladen. Infolge dieser elektrischen Ladungen entsteht aber eine elektrostatische Kraftwirkung, welche das Wasserstoffion von Orten niederer zu solchen höherer, und das Chlorion von Orten höherer zu solchen niederer Konzentration hintreibt; es wird hierdurch die Diffusion der Wasserstoffionen verlangsamt, diejenige der Chlor-Ionen beschleunigt, und der stationäre Zustand muss offenbar der sein, dass beide Ionen ‚mit der gleichen Geschwindigkeit diffundieren'".

Wegen dieses letzten Ausdruckes sagt Herr Professor Drude, dass ich die Nernstsche Diffusionstheorie nicht verstanden hätte. Er übersieht jedoch dabei, dass infolge des osmotischen Druckes eine teilweise Scheidung der Ionen eintreten muss, dass diese Scheidung infolge der elektrostatischen Ladungen nur in „unwägbaren Mengen" erfolgen kann. Dass die Ausdrucksweise gebraucht wird: der stationäre Zustand muss offenbar der sein, dass beide Ionen mit der gleichen Geschwindigkeit diffundieren, erkläre ich mir so, dass die Geschwindigkeit, mit der die Abstandsänderung $c - a$ voll-

zogen wird, in Bezug auf die Diffusionsgeschwindigkeit von höherer Kleinheitsordnung ist[1]) und daher auch mit Rücksicht auf die vorangehende Ausführung über die Art der teilweisen Scheidung der Ionen sich hinlänglich erklärt[2]).

Das Voraneilen des Ions mit geringerer Reibung bedingt die teilweise Scheidung der beiden Ionen, und diese ist jenes Element in der Nernstschen Diffusionstheorie, welches die Entstehung von Magnetfeldern vorhersehen lässt. — Um mit den elektrischen Ladungen der Ionen ein nach aussen wirksames Magnetfeld zu erzeugen, hat man offenbar dieselben in eine Bewegung zu versetzen, welche eine gewisse Ordnung aufweisen muss. Bei der Durchleitung eines galvanischen Stromes durch eine Lösung bewegen sich die positiven und negativen Ionen in entgegengesetzter Richtung zu den Elektroden und erzeugen dadurch ein die Lösung umschliessendes Magnetfeld, welches durch Bewegung der auf den Ionen befindlichen Elektrizitätsmassen entstanden gedacht werden muss. — Bei der Diffusion bewegen sich die positiven und negativen Ionen in gleicher Richtung. Das Ion mit geringerer Reibung eilt jedoch dem Ion mit grösserer Reibung um unendlich Weniges voran, und es muss daher ein Magnetfeld resultieren, dessen Stärke proportional ist dem Geschwindigkeitsunterschied der Ionen von höherer Kleinheitsordnung und der elektrischen Ladung der Ionen selbst. Bei meinen in Giessen ausgeführten Experimenten war ich von dem Gedanken geleitet, dass es möglich sein müsse, dieses Magnetfeld irgendwie nachzuweisen, weil der zweite Faktor, die elektrische Ladung der Ionen, welcher dessen Stärke mit bestimmt, von ungeheurer Grösse ist. Ich habe zum Nachweis dieses Magnetfeldes mit demselben eine Bewegung der Elektrolyte ausführen wollen, indem ich die bereits öfter beschriebene Versuchsanordnung benutzt habe. Die Nernstsche Diffusionstheorie fordert, dass die übereinander geschichteten Elektrolyten vollständig in die Ionen gespalten, also verhältnismässig stark verdünnt seien. Wenn es mir auch gelungen ist, die spezifisch fast gleich schweren Lösungen übereinanderzuschichten, so konnte ich nicht mit absoluter Sicherheit eine Rotation der Elektrolyte im magnetischen Feld meines Apparates nachweisen, und ich bin daher bei den Versuchen zu solchen Elektrolyten übergegangen, welche „leicht" und „auf längere Zeit" eine gute Uebereinanderschichtung gestatten. Ich bemerke gleich hier, dass auf stark konzentrierte Elektrolyte, welche den genannten Bedingungen genügen, der hier eben angeführte Teil der Nernstschen Theorie nicht anwendbar ist, da in denselben nicht dissociierte Moleküle vorwalten. Bei diesen Elektrolyten habe ich jedoch durch die Rotation der Lösungen Magnetfelder nachgewiesen, die offenbar resultieren müssen: 1. aus den von der Nernstschen Diffusionstheorie geforderten Magnetfeldern des ionisierten Lösungsanteiles; 2. aus dem in folgendem näher erörterten Umständen.

Man denke sich konzentrierte Schwefelsäure[1]) mit ganz verdünnter Schwefelsäure übergossen. Neben den dissociierten Molekülen werden dann auch undissociierte Moleküle in die verdünnte Schwefelsäure diffundieren und werden daselbst eine Spaltung in die Ionen erfahren. Es entstehen nun die für das Zustandekommen eines Magnetfeldes wichtigen Fragen, in welcher Weise wandern die undissociierten Moleküle in die verdünnte Säure ein, und ferner, ändert sich durch die Ionisation der Abstand der positiven und negativen Ionen? Auf diese Fragen giebt ein Versuch die Antwort, mit dem wir uns über das an der Berührungsfläche eventuell auftretende Magnetfeld orientieren können. Die Rotation der Lösungen in einem geeigneten Magnetfeld weist mit Bestimmtheit auf das Auftreten eines

1) Die Abstandsänderung $c-a$ hat sich offenbar erst dann ganz vollzogen, wenn die Diffusion zu Ende ist, was geraume Zeit beansprucht.

2) Selbst wenn man durch irgend welche Ueberlegung oder ein Experiment zu der Annahme greifen müsste, dass die positiven und negativen Ionen sowohl in konzentrierten, wie auch in verdünnten Lösungen immer den gleichen Abstand besitzen, also gewissermaassen als Ionenpaare bestehen, so müsste im Ionenpaar das Ion mit geringerer Reibung dem andern voranzueilen suchen, und es würde dieses Voraneilen in jenem Augenblick aufhören, in dem die Verbindungslinie der beiden Ionencentren parallel der Diffusionsrichtung wäre.

1) Schwefelsäure eignet sich besonders zum Studium dieser Rotation, weil die Trennungsfläche sehr lange erhalten bleibt, die Rotation sehr deutlich auftritt und der Experimentator durch Säuredämpfe nicht belästigt wird, wie dies bei Salz- und Salpetersäure der Fall ist.

Feldes hin, und wir schliessen daraus, dass zum Zustandekommen desselben besonders die undissociierten Moleküle beigetragen haben müssen, da beim Uebereinanderschichten von vollständig dissociierten Schwefelsäuren eine Rotation mit dem angewendeten Apparat nicht mit Sicherheit nachzuweisen ist und diese Lösungen mehr Ionen enthalten als die anderen. Damit aber die undissociierten Moleküle ein Magnetfeld erzeugen, müssen sie in die verdünnte Säure in einer gewissen Ordnung wandern, und ferner muss eine Abstandsänderung der Atome durch die Ionisation eingetreten sein; denn nur durch diese beiden Bedingungen ist unter solchen Verhältnissen das Auftreten eines Magnetfeldes in einer Lösung möglich gemacht. Ueber die Ordnung, in welcher die undissociierten Schwefelsäuremolekule in die verdünnte Lösung diffundieren, muss eine Annahme gemacht werden. Die am nächsten liegende ist wohl diese, dass das Schwefelsäuremolekül bei der Diffusion eine Lage einnimmt, in welcher die Wasserstoffatome wegen ihrer geringeren Reibung, vor dem andern Teil der Schwefelsäure in die verdünnte Säure gelangen. Wenn nun die Schwefelsäuremoleküle in einer derartigen Lage ionisieren, so ist das Auftreten eines Magnetfeldes nur dann möglich, wenn sich die positiven und negativen Ionen entweder annähern oder voneinander entfernen. Aus der mit dem Elektromagnet beobachteten Rotationsrichtung [1]) der übereinander geschichteten Lösungen ergiebt sich, dass eine Annäherung der positiven und negativen Ionen erfolgt, dass also die Ionen einen geringeren Abstand haben müssen als die Atome des undissociierten Schwefelsäuremoleküls. Die Annäherung der Ionen ist die Ursache einer elektromotorischen Kraft und die Ursache des enstehenden Magnetfeldes, und es muss daher ein Parallelismus zwischen beiden vorhanden sein, der durch Messung der bezüglichen Grössen hervortreten sollte. — Ich habe gleich an dieser Stelle meine Vorstellung über die Ursache der Rotation von übereinander geschichteten Elektrolyten in geeigneten Magnetfeldern auseinander gesetzt und hebe hier nochmals hervor, dass ich auch für die im ersten Teil meiner Dissertation beschriebenen Experimente die geordnete Abstandsänderung der elektrisch geladenen Atome und Atomgruppen als die Ursache der Drehung betrachte. —

1) Die Rotationsrichtung der Lösungen im Magnetfeld entspricht nämlich einem Strom, der von der verdünnten zur konzentrierten Lösung zu fliessen scheint.

Um auf den von Herrn Professor Drude in diese Zeitschrift hineingetragenen Streit über das Sein oder Nichtsein der von mir beschriebenen Experimente zurückzukommen, bemerke ich, dass derselbe ein lehrreicher Beitrag zu der häufiger zu beobachtenden Thatsache ist, wie durch Nichteinhalten der Versuchsbedingungen ein Experimentator geneigt ist, dem andern ungerechtfertigte Vorwürfe zu machen. In diesem Falle bin ich jedoch fest davon überzeugt, dass das Universitäts-Laboratorium, in welchem ich die Experimente zuerst ausgeführt habe, auch nach meiner Promotion an die Wirklichkeit der Versuche glauben wird.

Mailand, im Juni und Juli 1902.

(Eingegangen: 14. Juli.)

NEUE BÜCHER.

Die Elektrizität im Dienste der Landwirtschaft. Von Oberingenieur Budérus. Vortrag vor dem landwirtschaftlichen Verein Frankfurt a. O., herausgegeben von der Allgemeinen Elektrizitätsgesellschaft Berlin.

Der mit vielen hübschen Bildern ausgeschmückte Vortrag kann Interessenten empfohlen werden. Es ist interessant zu sehen, wie sehr sich die Landwirtschaft in den letzten Jahren die Errungenschaften der Elektrizität zu nutze gemacht hat. Ueber 60 grössere landwirtschaftliche Elektrizitätsanlagen sind allein von der Allgemeinen Elektrizitätsgesellschaft angelegt worden, wie eine Uebersichtskarte lehrt. Es ist anzunehmen, dass nach Fertigstellung des Mittellandkanals sich die Zahl stark vervielfältigen wird. H. D.

Die Vibration im Universum (mit besonderer Berücksichtigung der Elektrizität). Von Paul Garisch. 57 Seiten. Verlag von Luckhardt, Berlin-Leipzig. Preis 1 Mk.

Broschüren dieser Art giebt es eine grosse Anzahl, und die Anzahl wächst beschleunigt mit zunehmender Jahreszahl. Ob alle diese Werke, die mit der Absicht in die Welt gesetzt werden, um die „alle exakten Wissenschaften umfassende Vibrationstheorie" dem Laien und wissenschaftlichen Publikum plausibel zu machen, sehr fördernd für die weitere Verbreitung der exakten Wissenschaften sind, kann füglich bezweifelt werden. In diesem Falle ist die Darstellung der Wellenlehre in ihrer Anwendung auf Akustik und Optik annehmbar,

aber wie allen Vibrationstheoretikern, so geht es auch dem Verf.: sowie er auf das chemische Gebiet kommt, wirken seine Entwicklungen eher verwirrend als aufklärend. Natürlich kann man die chemischen Kräfte ebensogut durch Eigenvibrationen der Moleküle, wie durch vieles andere erklären, ohne sich der Gefahr auszusetzen, ad absurdum geführt zu werden. Aber man sollte sich besonders in populär sein sollenden Schriften vor allen Theorieen hüten, die durch das Experiment ganz und gar keine Unterstützung finden. Ausserdem verträgt es sich nicht mit der Jahreszahl 1902, wenn man aus Meyers Konversationslexikon eine „elektrochemische Spannungsreihe“ abdruckt, in der Gold, Platin, Iridium und Palladium positiver als Wasserstoff ist, ebenso Silber, Kupfer und Quecksilber. Ebenso richtig wie diese Spannungsreihe sind die übrigen elektrochemischen Deduktionen der Broschüre.

H. D.

Monatliche Preisnotierungen für Chemikalien, welche für die elektrochemische Industrie von Interesse sind.

Erklärung: H. = höchster Preis. N. = niedrigster Preis. D = aus deutschen Preislisten. — Anh. Bl.- u. S.-W. = Anhalter Blei- und Silberwerke, Silberhütte. — A. Therm.-Ges. Ess. = Allgemeine Thermit-Gesellschaft, Essen a. d. Ruhr. — Metallges. Frkf.-M. = Metallgesellschaft in Frankfurt a. M. — V.-S. Stassfurt = Verkaufssyndikat der Kaliwerke Stassfurt-Leopoldshall. — Antwerpen, Berlin, Eisleben, Hamburg, London und Manchester bedeuten Marktberichte aus den betreffenden Städten. — Die Chemikalien sind in vier Unterabteilungen alphabetisch geordnet. In der Abteilung „Anorganische Verbindungen“ ist unter dem Anfangsbuchstaben des positiven Bestandteils zu suchen.

Nr.	Name der Chemikalien		1. bis 15. Mai Preise		16. bis 31. Mai Preise		1. bis 15. Juni Preise		16. bis 30. Juni Preise		Quelle der Preisangabe
			N.	H.	N.	H.	N.	H.	N.	H.	
1	**A. Elementare Stoffe.**		—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	Aluminium, Barren	100 kg	230,00	260,00	230,00	260,00	230.00	260,00	230,00	260,00	Metallges. Frkf.-M.
3	— Blech, 1—3 mm	kg	6,00	8,00	6,00		6,00		6,00		D
4	— Pulver	"	6,00	8,00	6,00		6,00		6,00		de Haën, Hannov.
5	Antimon	Tonne	613,50		613.50		613,50		603,30	613.50	London.
6	—	100 kg	56,00	56,50	56,00	56,50	56,00	56,50	56,00	56,00	Metallges. Frkf.-M.
7	Arsen, rein, kryst. Metall	100 "	130,00		130,00		130,00		130,00		de Haën, Hannov.
8	Baryum, elektrolytisch	g	24,00		24.00		24.00		24,00		"
9	Beryllium, pulv.	"	25,00		25,00		25,00		25,00		"
10	— geschm., in Kugeln	"	150,00		150,00		150.00		150,00		"
11	Blei	100 kg	23,25	23,75	23.00	23,50	22,50	23.00	22,25	22,75	Metallges. Frkf.-M.
12	— spanisches	Tonne	236,50	240,30	230,00	239.00	228,80	234.00	228,80	231.30	London.
13	— englisches	"	243.00	245,40	235,20	244,00	235.20	237,70	235,20	236,50	"
14	Bor, amorph	dg—kg	8—500				8—500				D
15	Brom	kg	5,00				5,00				de Haën, Hannov.
16	Cadmium	100 kg	625.00	650,00	625,00	650,00	625,00	650,00	625,00	650,00	"
17	Caesium, elektrolyt.	g	25.00		25,00		25,00		25,00		"
18	Calcium, elektrolyt.	"	5,00		5.00		5,00		5,00		Kahlbaum, Berlin.
19	— — rein	"	18.00		18,00		18,00		18,00		de Haën, Hannov.
20	Cer, elektrolyt., geschmolzen	"	8,50		8,50		8.50		8,50		"
21	Chlor, flüss., 50 kg-Bombe, netto	100 kg	130,00		130,00		130.00		130,00		"
22	Chrom, geschm., C-frei, 98—99 %	100 "	525,00	785,00			525.00	785,00			A. Therm.-G. Ess.
23	Didym (Praseod. und Neod.), geschm.	g	23,00		23.00		23.00		23.00		de Haën, Hannov.
24	Eisen, reinstes, durch H_2 red.	kg	4.50		4,50		4.50		4,50	4,30	"
25	Erbium, geschm.	g	13,00		13,00		13,00		13,00		"
26	Germanium, geschm.	"	150,00		150,00		150,00		150,00		"
27	Gold	kg	2784,00	2788,00	2784.00	2788,00	2784.00	2788,00	2784.00	2788,00	Hamburg.
28	Indium	10 g	150,00		150,00		150,00		150.00		de Haën, Hannov.
29	Iridium, geschm.	kg	5000,00	7000,00	5000.00	7000,00	5000,00	7000,00	5000,00	7000,00	Heraeus, Hanau.
30	— Pulver	g	3000,00		3000,00		3000.00		3000,00		"
31	Jod, zweimal sublimiert	kg	22.50		22,50		22,50		22.50		de Haën, Hannov.
32	Kalium, elektrolyt.	"	68,00		68.00		66,00		60,00		"
33	Kobalt, Stäbe, 98—99 %	"	30,00		30.00		30,00		30,00		"
34	Kohle, Elektroden-, gew. f. CaC_2 u. s. w.	100 kg	35,00		35.00		35,00		35,00		Lessing, Nürnberg.
35	— — chlorbeständig, für Soda u. s. w.	100 "	80,00		80,00		80.00		80,00		"
36	Kupfer	100 "			116,00	119,00	116.00	119,00	116,00	119,00	Eisleben.
37	—	100 "	107.00	107,50	109,50	110.00	108,75	109,25	107.00	107,50	Metallges. Frkf.-M.
38	— gew	Tonne	1076,00	1110.00	1102.00	1145 00	1104,00	1117.00	1077.50	1113.00	London.
39	— elektrolyt.	"	1094,00	1125,00	1135,00	1155,50	1145,00	1176,00	1155,50	1176,00	"
40	— besseres ausgewähltes	"	1145,00	1166,50	1166,00	1196,00	1186.00	1206,50	1186,00	1206,00	"
41	— starke Platten	"	1411.00		1411,00		1411.00		1411,00		"
42	Lanthan, geschm., elektrolyt.	g	38,00		38,00		38.00		38,00		de Haën, Hannov.
43	— — pulv.	"	18,00		18,00		18,00		18,00		"
44	Lithium, elektrolyt, rein	"	3,00		3,00		3.00		3,00		Kahlb. u. de Haën.
45	— — puriss.	"	10,00		10,00		10.00		10,00		de Haën, Hannov.
46	Magnesium, Band	kg	42,00		42,00		42,00		42,00		"
47	— Barren	"	24,00		24,00		24,00		24,00		"
48	Mangan, geschm., C-frei	"	4,25	5,65			4,25	5,65			A. Therm.-G. Ess.
49	Molybdän, pulv., ca. 95 %	"	13,00		13,00		13,00		13,00		de Haën, Hannov.
50	— geschm., elektrolyt.	"	75,00		75,00		75,00		75.00		"
51	Natrium, elektrolyt.	"	3,80		3,80		3,80		3.80		"
52	Nickel, Barren	100 kg	325,00	375,00	325,00	375,00	325,00	375,00	327.00	375,00	Metallges. Frkf.-M.
53	— —	Tonne	3374.00		3374,00		3374.00		3374,00		London.
54	— Blech und Draht	kg	7,00	7,50			7,00	7,50			de Haën, Hannov.
55	Niob	g	16,00		16,00		16,00		16,00		"
56	Osmium	"	6500,00		6500,00		6500,00		6500,00		Heraeus, Hanau.
57	Palladium, Blech	kg	3000,00		3000.00		3000,00		3000,00		"
58	— -schwarz	"	3000,00		3000.00		3000,00		3000,00		"
59	Phosphor, gelb, Stangen	"	3,40		3,40		3,40		3,40		de Haën, Hannov.
60	— rot, amorph	100 kg	450.00	500.00			450.00	500.00			D
61	Platin, je nach der Menge	kg	2550.00	2600,00	2550.00	2600,00	2550.00	2600,00	2550.00	2600,00	Heraeus, Hanau.
62	Platinmohr	"	2650,00		2650.00		2650,00		2650,00		"
63	Quecksilber in Flaschen von 34,5 kg	kg	5.05		5.05		5,05		5.05		London.
64	Rhodium	g	24,00		24,00		24.00		24,00		Heraeus, Hanau.

Nr.	Name der Chemikalien	Einheit	1. bis 15. Mai Preise N.	H.	16. bis 31. Mai Preise N.	H.	1. bis 15. Juni Preise N.	H.	16. bis 30. Juni Preise N.	H.	Quelle der Preisangabe
65	Rhodium	g	12,00		12,00		12,00		12,00		de Haën, Hannov.
66	Rubidium, elektrolyt.	"	20,00		20,00		20,00		20,00		"
67	Ruthenium	"	10,00		10,00		10,00		10,00		Heraeus, Hanau.
68	Sauerstoff, Bombe von 250 Liter	pro Bombe	4,00		4,00		4,00		4,00		de Haën, Hannov.
69	Schwefel, raff., Pulver, säurefrei	100 kg	20,00	22,00			20,00	22.00			D
70	— — in Stücken	Tonne	123,00		123,00		123,00		123,00		London.
71	Selen, Stangen	kg	120,00		120,00		120,00		120,00		de Haën, Hannov.
72	Silber	"	68,25	70,25	69,50	71,75	70.10	71,50	70,90	72,25	Hamburg.
73	— Unze in engl. Pence		23 6/16	23 13/16	23 10/16	24	23 15/16	24 2/16	24 2/16	24 7/16	London.
74	Silicium, krystall.	kg	200,00		200,00		200,00		200,00		de Haën, Hannov.
75	— amorph, mit *HF* gereinigt	"	140,00		140,00		140,00		140,00		"
76	Stickstoff in Bomben										—
77	Strontium, elektrolyt.	g	8,00		8,00		8,00		8,00		Kahlbaum, Berlin.
78	— — reinstes	"	26,00		26,00		26,00		26,00		de Haën, Hannov.
79	Tantal	"	15,00		15,00		15,00		15,00		"
80	Tellur, Stangen	kg	450,00		450,00		450,00		450,00		"
81	Thallium	"	110,00		110,00		110,00		110,00		"
82	Thorium	g	33,00		33,00		33,00		33,00		"
83	Titan, rein	kg	80,00		80,00		80,00		80,00		"
84	— reinstes	"	200,00		200,00		200,00		200,00		"
85	Uran	"	800,00		800,00		800,00		800,00		"
86	Vanadin, geschmolzen	g	5,00		5,00		5,00		5,00		"
87	Wasserstoff, komp. in Bombe	1000 Liter	10,00		10,00		10,00		10,00		"
88	Wismut, käufl.	kg	13,00		13,00		13,00		13,00		"
89	— arsenfrei	"	14,50		14,50		14,50		14,50		"
90	Wolfram, Pulver, 95%	"	3,00		3,00		3,00		3,00		"
91	Ytterbium	"	100,00		100,00		100,00		100,00		—
92	Yttrium	g	14,00		14,00		14,00		14,00		de Haën, Hannov.
93	Zink	100 kg	36,75	37,25	37,00	37.50	37,00	37,50	37,25	37,75	Metallges. Frkf.-M.
94	— gewöhnliches	Tonne	370,00	380,00	373,20	380,00	374,50	382,00	381,00	384,80	London.
95	— bessere Marken	"	374,50	384,80	378,30	384,80	380,00	387,30	386,00	391,00	"
96	— gewalztes deutsches	"	450,00		450,00		450,00		450,00	457,50	"
97	Zinn, Stangen	"	2569,00	2786,30	2776,00	2807,00	2664,00	2761,00	2541,00	2658,50	"
98	— englisches	"	2678,00	2786,30	2781,20	2812,00	2689,00	2791,50	2576,50	2690,00	"
99	— Ia. raff. in Blöcken	100 kg	261,00	274,00	271,00	275,00	260,00	271,00	249,00	260,00	Tostedter Zinnw.
100	— Ia. " " Stangen	100 "	263,00	276,00	273,00	277,00	262,00	273,00	251,00	262,00	Robertson & Bense.
101	Zirkonium, techn.	kg	400,00		400,00		400,00		400,00		de Haën, Hannov.
102	**B. Legierungen.**		—	—	—	—	—	—	—	—	—
103	Aluminiumbronze, 5% *Al*	kg	3,00				3,00				D
104	— 10% *Al*	"	4,00				4,00				"
105	Aluminium-Eisen, 20% *Al*	"	4,00				4,00				"
106	Aluminium-Magnesium, Magnalium, Stücke	"	15,00				15,00				"
107	Constantan										—
108	Cupro- s. Kupferlegierungen.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
109	Eisenbor, 20% *B*	kg	20,00				20,00				D
110	Eisenchrom, 40% *Cr*	100 kg	65,00	70,00			65,00	70,00			"
111	— 50% *Cr*	100 "	95,00	105,00			95,00	105,00			"
112	— 60% *Cr*	100 "	110,00	125,00			110,00	125,00			"
113	Eisenmangan, 50% *Mn*	100 "	31,00				31,00				"
114	— 80% *Mn*	100 "	40,00				40,00				"
115	Eisenmolybdän, 50% *Mo*	kg	9,50				9,50				"
116	Eisennickel, 50% *Ni*	"	3,50				3,50				"
117	— 90% *Ni*	"	5,25				5,25				"
118	Eisensilicium, 15% *Si*	100 kg	28,00				28,00				"
119	Eisentitan, geschm., 20—25% *Ti*	kg	4,00	5,50			4,00	5,50			A. Therm.-G. Ess.
120	Eisenvanadin, 5% *V*	"	14,00				14,00				D
121	Eisenwolfram, 50% *W*	"	3,50				3,50				"
122	Eisenzink, 5% *Fe*	100 kg	80,00				80,00				"
123	Kupfermangan, 30% *Mn*, techn. *Fe*-frei	100 "	375,00				375,00				A. Therm.-G. Ess.
124	Kupfernickel, 40% *Ni*	100 "	345,00	375,00			345,00	375,00			D
125	Magnalium s. Aluminium-Magnesium.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
126	Manganzink, 20% *Mn*	kg	2,75				2,75				A. Therm.-G. Ess.
127	Manganzinn, 50% *Mn*	"	4,75				4,75				"
128	Manganin (*Ni*, *Mn*, *Cu*), Draht	"	10,00				10,00				D
129	Natriumblei	"	5,00				5,00				"
130	Neusilber										—
131	Nickelin										—
132	Phosphorbronze										—
133	Platiniridium, 30%	kg	3600,00		3600,00		3600,00		3600,00		Heraeus, Hanau.
134	Woodsches Metall, Schmelzp. 75°	"	15,00				15,00				D
135	**C. Anorganische Verbindungen.**		—	—	—	—	—	—	—	—	—
136	Alaun s. Kalium-Aluminiumsulfat.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
137	Aluminiumcarbid	100 kg	260,00	300,00			260,00	300,00			D
138	Aluminium-Natriumfluorid, Kryolith, künstlicher	100 "	70,00				70,00				de Haën, Hannov.
139	Aluminiumoxyd, rein	kg	5,00	5,50			5,00	5,50			D
140	— Korund	100 kg	175,00	200,00			175,00	200,00			"
141	Ammoniak, wasserfrei, in Eisencylinder, netto	kg	2,25	2,50			2,25	2,50			"
142	Ammoniumchlorid, kryst., f. galv. Elem.	100 kg	52,00				52,00				de Haën, Hannov.
143	— sublimiert	100 "	80,00				85,00				"
144	Ammoniumnickelsulfat, kryst.	100 "	80,00				80,00				D
145	Ammoniumpersulfat	kg	2,50	2.75			2,50	2.75			"
146	Ammoniumsulfat, roh	Tonne	243,00	263,00	263,00	266,00	258,00	266,00	258,00	262,00	London u. Manch.
147	— rein kryst.	100 kg	68,00	74,00	68,00	74,00	68,00	74,00	68,00	74,00	D
148	Antichlor, siehe Natriumhyposulfit.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
149	Antimonoxyd, arsenfrei, 99%	100 "	118,00	125,00			118,00	125,00			D
150	Antimontrisulfid (Antimon. crudum)	100 "	40,00	45,00			40,00	45,00			"
151	Arsenik, Pulver	Tonne	314,50	317,00	301,50	317,00	286,30	296,50	286,30	296,50	Manchester.
152	— in Klumpen	"	327,20		327,20		327,20		327,20		London.
153	Baryumchlorid, techn. calcin., 95%	100 kg	14,00	15,50			14,00	15,00			D

Nr.	Name der Chemikalien		1. bis 15. Mai Preise N.	H.	16. bis 31. Mai Preise N.	H.	1. bis 15. Juni Preise N.	H.	16. bis 30. Juni Preise N.	H.	Quelle der Preisangabe
154	Baryumsuperoxyd, techn. wasserfr., 85 %	100 kg	80,00	85,00			80,00	85,00			D
155	Bleicarbonat, Bleiweiss, techn.	100 „	50,00		50,00		50,00		50,00		de Haën, Hannov.
156	Bleichromat, Chromgelb, Ia.	100 „	210,00				210,00				D
157	— Chromrot	100 „	130,00				130,00				„
158	Bleioxyd, Glätte	100 „	21,60	25,40	24,20	25,00	24,20	25,00	24,20	25,00	Anh. Bl.- u. S.-W.
159	— Mennige	100 „									London.
160	Bleisulfat	100 „	25,50	26,00	25,50	26,50	26,00	27,00	26,00	27,00	Anh. Bl.- u. S.-W.
161	Bleisuperoxyd, chem. rein, manganfrei	100 „	360,00		360,00		360,00		360,00		de Haën, Hannov.
162	— techn., 96—98 %	100 „	85,00				85,00				„
163	Blutlaugensalz s. Kaliumeisencyanid.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
164	Borax s. Natriumborat.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
165	Borsäure, techn. krystall.	100 „	50,00	54,00			50,00	54,00			D
166	Braunstein s. Mangansuperoxyd.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
167	Cadmiumsulfat, techn.	kg	4,50	5,00			4,50	5,00			D
168	Calciumcarbid, (einschl. Verpack.)	100 kg	27,80	29,30	26,50	27,60	26,50	27,60	26,50	27,60	Frachtbasis Hamb.
169	Calciumchlorid, roh calcin, 93—95 %, Brocken	100 „	10,00	15,00			10,00	15,00			D
170	Calciumfluorid (Flussspat)	100 „	7,00	7,50			7,00	7,50			„
171	Calciumhypochlorit (Chlorkalk)	Tonne	130,00	135,50	128,00	135,50	128,00	135,00	130,00	135,50	Manchester.
172	— — (Verbandspreis)	„	143,00		143,00		143,00		143,00		London.
173	Carborundum s. Siliciumcarbid.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
174	Cerchlorid, rein, frei von *Di* und *La*	kg	150,00				150,00				D
175	Cererden, gemischte, techn. wasserfr.	„	6,00				6,00				„
176	Cerit	„	5,00				5,00				„
177	Chilisalpeter s. Natriumnitrat.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
178	Chlorbrom	„	16,00				16,00				D
179	Chlorkalk s. Calciumhypochlorit.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
180	Chromfarben s. Bleichromat.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
181	Chromoxyd, chem. rein, wasserfrei	„	3,50	4,00			3,50	4,00			D
182	Chromsäure, rein, schwefelsäurefrei	„	510,00		510,00		510,00		510,00		de Haën, Hannov.
183	Eisenoxyd, gelb	100 kg	110,00				110,00				D
184	— rot, calcin., rein, I	100 „	200,00				200,00				„
185	Eisenoxyduloxyd, gefällt, chem. rein	kg	2,80	3,00			2,80	3,00			„
186	Eisenoxydulsulfat, rein kryst.	100 kg	17,00	20,00			17,00	20,00			„
187	Ferro(i)cyankalium s. Kaliumeisencyan.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
188	Flussspat s. Calciumfluorid.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
189	Goldchlorid, kryst. gelb	100 g	152,00				152,00				D
190	Hydroxylamin, salzsaures	kg	35,00				35,00				„
191	Kaliumaluminiumsulfat, Alaun, techn.	100 kg	16,00	17,00			16,00	17,00			„
192	Kaliumbicarbonat, rein	100 „	85,00				85,00				„
193	Kaliumbichromat	100 „	46,00	51,00	46,00	51,00	51,00		51,00		London u. Manch.
194	— Ia.	100 „	60,00		60,00		59,00	60,00	60,00		Köln.
195	Kaliumbisulfat, techn. entwässert	100 „	52,00	55,00			52,00	55,00			D
196	Kaliumbromid, kryst.	kg	4,15				4,15				„
197	Kaliumcarbonat, raff., 80 %	100 kg	31,00		31,00		31,00	32,00	31,00		Köln.
198	— — 90 %	100 „	34,00		34,00		35,00	36,00	34,50	35,00	„
199	Kaliumchlorat, rein kryst.	100 „	80,00				80,00				de Haën, Hannov.
200	Kaliumchlorid (Sylvin), 12,4 % *K*, N. für Inland, H. für Ausland	100 „	1,50	1,90			1,50	1,90			V.-S. Stassfurt.
201	— 80 % (Bei 500 Doppelcentnern, Zuschlag für kleinere Mengen)	100 „	14,25				14,25				„
202	— 90 „	100 „	14,55				14,55				„
203	— 95 „	100 „	14,75				14,75				„
204	— 98 „	100 „	15,15				15,15				„
205	— 98 „ höchstens 0,5 % $NaCl$	100 „	15,25				15,25				„
206	Kaliumchromat, techn. kryst.	100 „	108,00	115,00			108,00	115,00			D
207	Kaliumcyanid, 98—100 %	100 „	200,00		200,00		200,00		200,00		de Haën, Hannov.
208	Kaliumeisencyanid, rot. Blutlaugensalz	kg	3,60	3,80			3,60	3,80			D
209	Kaliumeisencyanür, gelb. Blutlaugens.	100 kg	85,00	91,00	91,00	93,40	85,00	87,20	85,00	87,20	Manch. u. London.
210	— — — Ia.	100 „	110,00		110,00		105,00	106,00	106,00	108,00	Köln.
211	Kaliumfluorid, rein	100 „	360,00				360,00				D
212	Kaliumhydroxyd, 80 %	100 „	66,00		66,00		66,00		66,00		de Haën, Hannov.
213	— 88—90 %	Tonne	71,00		71,00		71,00		71,00		„
214	Kaliumjodid, Ph. G. IV	kg	19,50				19,50				D
215	Kaliummagnesiumchlorid, Karnallit, 9 % *K*, N. für Inl., H. für Ausl.	100 kg	0,90	1,20			0,90	1,20			V.-S. Stassfurt.
216	— — 14 % *K*, $KMgCl_3 6 H_2O$	100 „	60,00				60,00				D
217	Kalium-Magnesiumsulfat, calciniert, 48 % K_2SO_4 und 2,5 % *Cl*	100 „	8,00				8,00				V.-S. Stassfurt.
218	— kryst., 40 % K_2SO_4, 1 % *Cl*	100 „	6,40				6,40				„
219	Kaliummanganat, roh, grün	100 „	70,00				70,00				D
220	Kaliumnitrat, engl. raff	Tonne	398,00	418,00	398,00	418,00	398,00	418,00	398,00	418,00	London.
221	— chem. rein, kryst., Ph G. IV	100 kg	67,00				67,00				D
222	Kaliumpercarbonat	kg	15,00		15,00		13,50		13,50		de Haën, Hannov.
223	Kaliumperchlorat, roh	100 kg	70,00				70,00				D
224	Kaliumpermanganat	100 „	80,00		80,00		75,00		73,00		de Haën, Hannov.
225	Kaliumpersulfat	kg	4,00		4,00		4,00		4,00		„
226	Kaliumsilikat, Wasserglaslös., 28-30° Bé.	100 kg	20,00	25,00			20,00	25,00			D
227	Kaliumsulfat, 90 % K_2SO_4, 2½ % *Cl*	100 „	16,45				16,45				V.-S. Stassfurt.
228	— 96 % K_2SO_4, 1 % *Cl*	100 „	16,85				16,85				„
229	Karborundum s. Siliciumcarbid.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
230	Karnallit s. Kaliummagnesium.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
231	Kieserit s. Magnesiumsulfat.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
232	Kobaltchlorid, chem. rein, kryst.	kg	6,75	7,00			6,75	7,00			D
233	Kobaltoxyd, Kobaltblau, Ia.	„	60,00				60,00				„
234	Kobaltsulfat, chem. rein, kryst.	„	7,00				7,00				„
235	Kohlensäure, flüss., in 20 kg-Bomben	100 kg	80,00				80,00				„
236	Korund s. Aluminiumoxyd.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
237	Kryolith s. Natriumaluminiumfluorid.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
238	Kupfercarbonat, bas. Lasur	100 „	260,00	265,00			260,00	265,00			D
239	— — Malachit	100 „	160,00	170,00			160,00	170,00			„
240	Kupferchlorid, techn. kryst.	100 „	125,00	135,00			125,00	135,00			„
241	Kupferoxyd, chem. rein, Pulver	100 „	300,00				300,00				„
242	Kupfersulfat, Ia.	100 „	40,50		10,00		40,00	41,00	39,50	40,00	Köln.
243	—	Tonne	370,00	420,00	378,00	400,00	378,00	388,50	368,00	385,50	London u. Manch.
244	Lithiumchlorid	kg	17,00				17,00				D

Nr.	Name der Chemikalien		1. bis 15. Mai Preise		16. bis 31. Mai Preise		1. bis 15. Juni Preise		16. bis 30. Juni Preise		Quelle der Preisangabe
			N.	H.	N.	H.	N.	H.	N.	H.	
245	Lithopon	100 kg	19,00	24,00	19,00	24,00	19,00	24,00	20,00	24,00	Anh. Bl.- u. S.-W.
246	Magnesiumchlorid, techn. geschm.	100 „	7,00	8,00			7,00	8,00			D
247	Magnesiumoxyd, gebr. *MgO*	100 „	270,00				270,00				„
248	Magnesiumsulfat, Kieserit, calciniert	100 „	2,60				2,60				V.-S. Stassfurt.
249	Manganoxyd, wasserfr., techn.	100 „	100,00				100,00				D
250	Mangansuperoxyd, Braunst., 90 95 %	100 „	70,00	75,00			70,00	75,00			„
251	Mennige s. Bleioxyd, Mennige.		—	—	—		—	—			—
252	Molybdänoxyd (-säure)	kg	9,50	10,00			9,50	10.00			D
253	Molybdänsulfid (-glanz), roh	„	3,80	4,00			3,80	4,00			„
254	Natriumaluminiumfluor., künstl. Kryol.	100 kg	70,00				70.00				de Haën, Hannov.
255	Natriumbicarbonat	Tonne	148,00		148,00		148,00		148,00		London.
256	—	„	133,00	138,00	133,00	138,00	133,00	138,00	133,00	138,00	Manchester.
257	Natriumbichromat, kryst. pur.	100 kg	85,00	90,00			85,00	90,00			D
258	Natriumborat, Borax, Ia. raff.	100 „	27,50		27,00		27,00	28,00	27,00		Köln.
259	— — kryst.	Tonne	2[illegible]6,00		266,00		266,00		266,00		London.
260	— — pulv.	„	286,00		286,00		286,00		286,00		„
261	Natriumbromid, kryst.	kg	4,55				4,55				D
262	Natriumcarbonat, Sodaasche, 50 %	Tonne	123,00		123,00		123,00		123,00		London.
263	Natriumchlorat, reinstes entwässertes	100 kg	100,00		100,00		100,00		100,00		de Haën, Hannov.
264	Natriumchlorid, rein, Ph. G. IV	100 „	40,00				40,00				D
265	Natriumchromat, techn.	100 „	55,00	60,00	55,00	60,00	50,00	56,00	50,00	56,00	„
266	Natriumhydroxyd, 76—77 %	Tonne	212.00	217,00	212.00	217,00	212,00	222,50	212,00	217,00	Manchester.
267	— 70 %	„	197,00	202,00	197,00	202,00	197.00	202,00	197,00	202,00	„
268	— 60 %	„	176,20	180,50	176,20	180,50	176 20	180,50	176,20	180,50	„
269	— 70 %	„	215,00		215,00		215,00		215,00		London.
270	Natriumhyposulfit (Antichlor), kryst.	100 kg	13,00	15,00			13,00	15,00			D
271	Natriumjodid, entwäss., Ph. G. IV	kg	21,75				21,75				„
272	Natriummanganat, roh, grün	100 kg	38,00	42,00			38,00	42,00			„
273	Natriumnitrat, Chilisalpeter	100 „	16,80	17,10	15,80	16,70	15,75	16,00	15,90	16,30	Antwerpen.
274	— — raff.	100 „	17,00	17,30	16,30	16,80	16,00	16,65	16,20	16,35	Hamburg.
275	— — —	Tonne	202,00		194,30		200,00		196,80		London.
276	— — gew.	„	200,00		190,00		186,60	192,00	184,00		„
277	Natriumperchlorat	kg	3.80		3,80		3,80		3,80		de Haën, Hannov.
278	Natriumpersulfat, rein	„	6,00				6,00				„
279	Natriumsilikat, Wasserglaslösung, 50—55° Be.	100 kg	15,00	18,00			15,00	18,00			D
280	Natriumsulfat, rein, Ph. G. IV	100 „	18,00				18,00				„
281	Natriumsulfantimoniat (Schlippesches Salz), techn.	100 kg	50,00	55,00			50,00	55,00			„
282	Natriumsuperoxyd	kg	3.75	5,00			3,75	5,00			„
283	Nickelammoniumsulfat s. Ammonium.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
284	Nickeloxyd, techn.	„	3,50	3,60			3,50	3,60			D
285	Nickelsulfat, -Vitriol, kryst.	100 kg	95,00	100,00			95,00	100,00			„
286	Phosphorsäure, glasig in Stücken	kg	2,75	2,90			2,75	2,90			„
287	Platinchlorid	„	1025,00				1025,00				Heraeus, Hanau.
288	Potasche s. Kaliumcarbonat.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
289	Quecksilberchlorid, techn., pulv.	„	4,70		4,70		4,70		4,70		de Haën, Hannov.
290	Quecksilberchlorür, techn., pulv.	„	5.68		5,68		5,68		5,68		„
291	Quecksilbernitrat	„	5,03	5,25			5,03	5,25			D
292	Quecksilbersulfid, Zinnober	„	6,25				6,25				„
293	Rutil s. Titanoxyd.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
294	Salmiak s. Ammoniumchlorid.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
295	Salpeter s. Kaliumnitrat.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
296	Säuren s. Wasserstoffverbindungen.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
297	Schlippesches Salz s. Natriumsulfantimoniat.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
298	Schwefelkohlenstoff, rektif.	100 kg	45,00	50,00			45,00	50,00			D
299	Silbernitrat, kryst.	kg	49,00		49,00		49.00		49,00		de Haën, Hannov.
300	Siliciumcarbid (Karborundum)	kg	2,90	3,40			2,90	3,40			D
301	Soda s. Natriumcarbonat.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
302	Thermit	„	1,75	2,50			1,75	2,50			A. Therm.-G. Ess.
303	Titansäure, Rutil, nat.	100 kg	210,00				210,00				D
304	Uranoxyd, rot, Uransäure	kg	54,00				54,00				„
305	Vanadinsäure	„	75,00	80.00			75.00	80,00			„
306	Wasserglas s. Natrium- u. Kaliumsilikat.		—	—			—	—	—	—	—
307	Wasserstoffverbindungen, Säuren:		—	—			—	—	—	—	—
308	Bromwasserstoffsäure, 1,490, 48 %	kg	6,50				6,50				D
309	Fluorwasserstoffsäure, techn., 50 %	100 kg	45,00				45,00				„
310	Phosphorsäure, flüssig, rein, 50°	100 „	152,00	160,00			152.00	160,00			„
311	— — arsenfrei, 40 %	100 „	50,00	55,00			50,00	55,00			„
312	Salpetersäure, techn., 40° Be.	100 „	32,00		32,00		32,00		32,00		de Haën, Hannov.
313	— chlorfrei, gereinigt, 40° Be.	100 „	36,00				36,00				„
314	— rauchend, rot, 50.5° Be.	100 „	85,00				85,00				„
315	Salzsäure, roh, 1,190	100 „	13,50				13,50				„
316	— gereinigt, arsenfrei, 20° Be.	100 „	9,50				9,50				„
317	— — — 23° Be.	100 „	14,00				14,00				„
318	Schwefels., roh, 66° Be. inkl. Ballon	100 „	9,50				9,50				„
319	— gereinigt, 66° Be.	100 „	15,50		15,50		15,50		15,50		„
320	— arsenfrei, 66° Be.	100 „	11,00		11,00		11.00		11,00		„
321	— gerein., für Akkumulat., 19° Be.	100 „	5,00				5,00				„
322	— — — — 21° Be.	100 „	5,50				5,50				„
323	— reinste, anhydr.	100 „	35,00		35,00		35,00		35,00		„
324	Wismutnitrat, kryst.	kg		8,00				8,00			D
325	Wolframsäure	100 kg	275,00	300,00			275.00	300,00			„
326	Yttererde, *Er*-haltig, *Ce*-frei	kg	100,00				100,00				„
327	Zinksulfat, raff., kryst.	100 kg	13,50	15,00			13.50	15,00			„
328	Zinkchlorid, chem. rein, entwässert	100 „	75.00	80,00			75,00	80,00			„
329	Zinnchlorür, Zinnsalz, kryst., rein	100 „	210,00	225,00			210,00	225,00			„
330	Zinnchlorid, wasserfrei, rauchend	100 „	500.00	550,00			500,00	550,00			„
331	Zinnoxyd, gefällt	100 „	265,00	290,00			265,00	290,00			„
332	Zinnober s. Quecksilbersulfid.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
333	Zirkonoxyd, anhydr., chem. rein	kg	40,00				40,00				D
334	**D. Organische Verbindungen.**		—	—	—	—	—	—	—	—	—
335	Acetaldehyd, 95—100 %	kg	4.50				4.50				D
336	Aceton, techn.	100 kg	100,00	105.00			100,00	105.00			„

Nr.	Name der Chemikalien		1. bis 15. Mai Preise N.	H.	16. bis 31. Mai Preise N.	H.	1. bis 15. Juni Preise N.	H.	16. bis 30. Juni Preise N.	H.	Quelle der Preisangabe
337	Aether (Aethyl- od. Schwefel-) 0,72	100 kg	80,00	95,00			80,00	95,00			
338	Alkohol, Methyl, techn., 90% . . .	100 „	105,00		105,00		105,00		105,00		D
339	— Aethyl. 70er	100 „	33,70		33,70	34,20	34,20		34,20	35 30	de Haën, Hannov.
340	Ameisensäure, 1,20 spez. Gew., 90%	kg	3,00				3,00				Berlin.
341	Ammoniumacetat, chem. rein, kryst.	100 kg	220,00				220,00				D
342	Ammoniumoxalat, chem. rein, kryst.	100 „	158,00				158,00				„
343	Azobenzol, chem. rein	kg	20,00				20,00				„
344	Benzaldehyd, Bittermandelöl, künstl.	„	3,70	3,90			3,70	3,90			„
345	Benzoësäure, aus Toluol, subl. . .	100 kg	415,00				415,00				„
346	Benzol, aus Steinkohlen, Siedepunkt 80°, spez. Gew. 0,88 . .	100 „	48,00	55,00			48,00	55.00			„ „
347	Bleiacetat, Bleizucker, kryst. . . .	100 „	55,00	58 00			55,00	58,00			„
348	Carbide s. anorgan. Verbindungen.		—	—	—	—	—	—	—	—	„
349	Chloroform	100 „	195,00				195,00				—
350	Cyanverbindungen s. anorgan. Verbindungen.		—	—	—	—	—	—	—	—	D
351	Essigsäure, Eisessig, 99—100% . .	100 kg	62,00	70,00			62,00	70,00			—
352	— -anhydrid, chem. rein	kg	5,50	6,00			5,50	6,00			D
353	— chem. rein, 50%	100 kg	34,00	40,00			34,00	40,00			„
354	— techn., 50%, *Fe*- und *Cu*-frei .	100 „	30,00	32,00			30,00	32,00			„
355	— — 30%, *Fe*- und *Cu*-frei . . .	100 „	18,50	21,00			18,50	21,00			„
356	Formaldehyd, Formol, 40%	100 „	110,00	120,00			110,00	120,00			„
357	Glycerin, 28°	100 „	112,00		110,00	112.00	106,00		105,00	106,00	„
358	Harnstoff, chem. rein, kryst. . . .	kg	13,50				13,50				Köln.
359	Jodoform	„	27,00				27,00				D
360	Natriumacetat, chem. rein	100 kg	45,00				45,00				„
361	Oelsäure (Stearinöl)	100 „	80,00				80,00				„
362	— (Leinölsäure)	100 „	100,00				100,00				„
363	Paraffin, Ia., Schmelzpunkt 37—38°	100 „	80.00				80,00				„
364	— — — 60—62°	100 „	95,00	105.00			95.00	105,00			„
365	— roh	100 „	65,00				65.00				„
366	Phenol, Carbols., chem. rein, kryst.	100 „	160,00				160.00		160,00		„
367	Pikrinsäure, raff. kryst.	100 „	260,00	270,00			260,00	270,00			„
368	Pyridin, chem. rein, Schmelzp. 116-118°	kg	8,25				8,25				„
369	Pyrogallussäure, kryst.	„	14,50				14,50				„
380	Salicylsäure, chem. rein, kryst., Ph. G. IV	„	3,05	3,20			3.05	3,20			„
381	Schwefelkohlenstoff, rektifiziert . .	100 kg	37,00	45,00			37,00	45,00			„
											„

Wir bitten diejenigen Firmen, welche an der Lieferung der verzeichneten, oder anderer für die elektrochemische Industrie wichtigen Chemikalien Interesse haben, uns durch Zusendung von Preisnotierungen zu unterstützen. Auf Wunsch schicken wir zeitig Korrekturbogen der Liste aus und setzen auch gern die Namen der uns Preise aufgebenden Firmen in die Schlussspalte der Liste. Auch die Leser bitten wir, falls sie an den Preisbewegungen einer in der Preisliste nicht aufgenommenen Substanz Interesse haben, uns ihre Wünsche mitzuteilen.

H. D.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie
(früher Deutsche Elektrochemische Gesellschaft).

Herr Professor F. Haber wird am 16. August, dem ihm von unserer Gesellschaft erteilten Auftrage entsprechend, für mehrere Monate nach den Vereinigten Staaten reisen. Briefe erreichen ihn dort unter der Adresse: New York, General Post Office.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Landtagsabgeordneten Dr. H. T. Böttinger, Elberfeld, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Bunsen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit, und zwar nach dem Auslande unter Kreuzband, nach dem Inlande ohne solches, wie bei Tageszeitungen. Die Nachlieferung fehlender Nummern ist deshalb im Inlande möglichst bald bei der Bestell-Postanstalt nachzusuchen, ebenso ist diese — wie auch die Geschäftsstelle — von Adressenänderungen zu benachrichtigen. Etwaige weitere Mitteilungen über fehlende Hefte, insbesondere vom Auslande, sind an die Geschäftsstelle zu richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 887. Schukoff, Dr. phil., Alexey, St. Petersburg, Borowaja 86.

„ 888. Miolati, Professor Dr. A., Turin, Regio Museo Industriale Italiano.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Herausgegeben

von der Deutschen Bunsen Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie (früher Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft)

unter Leitung von

Prof. Dr. R. ABEGG-Breslau.

Verlag von WILHELM KNAPP in Halle a. S.

Nr. 33. 14. August 1902. VIII. Jahrgang.

Die Zeitschrift für Elektrochemie erscheint wöchentlich einmal an jedem Donnerstag im monatlichen Umfang von etwa 8 Bogen. Das Abonnement kostet vierteljährlich Mk. 5,—. Für Mitglieder der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft kostenfrei. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post (Post-Zeitungs-Katalog Nr. 8485), sowie die Verlagsbuchhandlung von Wilhelm Knapp in Halle a. S., Mühlweg 19, entgegen; Inserate werden für die dreigespaltene Petitzeile mit 30 Pfg. berechnet. Bei Wiederholungen tritt Ermässigung ein.

Die Adresse der Redaktion für Manuskripte u. s. w. ist: Professor Dr. R. Abegg, Breslau, Kaiser Wilhelmstrasse 70. Alle **geschäftlichen Zusendungen** werden an Herrn Privatdozent Dr. H. Danneel, Aachen, Theresienstrasse 19, erbeten. Von Originalarbeiten werden, wenn andere Wünsche **auf den Manuskripten** oder **Korrekturbogen** nicht geäussert werden, den Herren Autoren 25 Sonderabdrücke zugestellt.

Inhalt des dreiunddreissigsten Heftes.

Namen- und Sach-Register.

(Fortsetzung umseitig.)

Bei der Redaktion eingegangene Abhandlungen:

W. Borchers und L. Stockem: Verfahren zur Gewinnung metallischen Calciums. — W. Borchers und L. Stochem: Die elektrolytische Abscheidung reinen Strontiums. — A. Panchaud de Bottens: Versuche über die elektrolytische Oxydation des Naphthalins (10. 8.).

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 33. 14. August 1902. VIII. Jahrgang.

ÜBER EIN NEUES SILBERVOLTAMETER.

Von *P. Farup*.

(Mitgeteilt von W. Nernst.)

Bekanntlich scheidet sich das Silber aus den typischen Salzen in krystallinischer, aus den komplexen Salzen in schön kohärenter Form ab. Für die Zwecke des Silbervoltameters würden an sich daher die letzteren Salze den Vorzug verdienen, weil das niedergeschlagene Silber viel bequemer gewichtsanalytisch zu bestimmen ist. Man musste bisher aber davon Abstand nehmen, weil aus den komplexen Salzen das Silber nicht quantitativ zur Abscheidung gelangte, sondern immer mehr oder weniger grosse Verluste auftraten.

Die Untersuchung dieser Verhältnisse ist an sich von elektrochemischem Interesse, zugleich aber auch von praktischer Bedeutung für die elektrochemische Messkunde.

Es wurden zunächst die Silberabscheidungen ohne weitere Vorsichtsmaassregeln verglichen, die ein gewöhnliches Silbervoltameter und eines mit Silbercyankalium lieferte. Letzteres bestand einfach aus einem Bechergläschen, welches eine Silberanode und eine dünne Platinkathode enthielt. Nach älteren Bestimmungen [1]) traten je nach Konzentration und Stromdichte schwankende Verluste im Silbercyankalium-Voltameter auf. Die Bestimmungen zeigten, dass die Verluste von etwa 0,3 % im günstigsten Falle bis zu 50 % anstiegen. Die Einzelheiten dieser Messungen bieten hier kaum Interesse, und es sei darüber auf die demnächst erscheinende Dissertation verwiesen.

Die Vermutung, dass neben Silber Wasserstoff zur Abscheidung gelangt, muss bei näherer Betrachtung verworfen werden; denn wenn auch das Potential des Silbers in Cyankaliumlösung um etwa 1,3 Volt [2]) verschoben wird, also gegen eine Wasserstoffelektrode in saurer Lösung ein Potential von $1{,}3 - 0{,}8 = 0{,}5$ Volt besitzt, so wird anderseits, weil die Cyankaliumlösungen merklich alkalisch reagieren, die Abscheidung des Wasserstoffes um etwa 0,7 Volt erschwert, so dass immerhin noch 0,2 Volt zur Wasserstoffabscheidung zu wenig vorhanden sind. Als weiterer erschwerender Umstand kommt die Ueberspannung hinzu, die für Silber 0,15 Volt beträgt [1]). Es kann also jedenfalls keine Schwierigkeit bieten, den Versuch so zu leiten, dass eine Wasserstoffabscheidung vermieden wird.

Wohl aber muss sich das Silber wegen des äusserst geringen osmotischen Gegendruckes der Silberionen in den komplexen Silbersalzen mit Leichtigkeit durch Luftsauerstoff in Lösung bringen lassen. In der That zeigte sich denn auch, dass eine Silberplatte in Cyankaliumlösung sich merklich auflöst, wenn Luftsauerstoff hinzutreten kann, und so entstand die Aufgabe, das **Silbervoltameter unter sorgfältigem Ausschluss von Sauerstoff arbeiten zu lassen.**

Ein einfaches Mittel wäre das Hindurchleiten von Wasserstoff. Hier aber zeigt es sich, dass gewöhnlicher, durch Pyrogallol u. s. w. in bekannter Weise gereinigter Wasserstoff immer noch so merkliche Mengen von Sauerstoff enthält, dass beträchtliche Fehler entstehen können. Erst als der Wasserstoff über erhitzten Platinasbest geleitet wurde, erwies er sich hinreichend frei von Sauerstoff, und sofort gab das Silbercyankalium-Voltameter vollkommen präzise Resultate.

Indem auch hier betreffs der Einzelheiten auf die Dissertation verwiesen sei, soll gleich eine Form des Silbervoltameters beschrieben werden, bei der die Beseitigung des Sauerstoffes in einfacherer Weise erzielt wird. Das Prinzip dieses Apparates besteht darin, dass durch passend angeordnete Silbermengen der Sauerstoff fortwährend von der Platinkathode fern gehalten wird. Fig. 178 dürfte den einfachen

1) Hittorf, Ueber die Wanderungen der Ionen während der Elektrolyse. „Ostwalds Klassiker" Nr. 23.

2) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie, 2 Band, 1. Teil, 2. Auflage, S. 882.

1) Caspari, Zeitschr. f. phys. Chemie, Bd. 30, S. 89 (1899).

Apparat hinreichend erläutern. Ein Glasrohr ist unten mit einem eingeschmolzenem Platindraht versehen, der in ein ebenfalls eingeschmolzenes Kapillarrohr führt. In dies Kapillarrohr wird die Platinelektrode, die zur Vergrösserung der Oberfläche passend ein wenig wellenförmig gebogen ist, einfach eingesetzt, wie aus der Abbildung ersichtlich. Die Anode ist ein Silberblech, welches die Platinelektrode umgiebt und

Etwa $^2/_3$ nat. Grösse. Querschnitt.

Fig. 178.

eine Zuleitung durch den seitlich angeschmolzenen Stutzen erhält. Oberhalb und unterhalb der beiden Elektroden sind spiralförmige Silberbleche angeordnet, die zur Beseitigung des in der Lösung anfänglich vorhandenen oder während des Versuches hinzudiffundierenden Sauerstoffes bestimmt sind. Um diese Diffusion noch nach Möglichkeit einzuschränken, wird das Glasrohr so weit mit Lösung gefüllt, dass letztere beim Einsetzen des Gummipfropfens in das pipettenförmige, in den Gummi eingesetzte Glasrohr hineinsteigt.

Das Voltameter ist in einen mit Kork ausgefütterten Holzfuss eingesetzt, wobei der unten eingesetzte Platindraht in einen Quecksilbertropfen zur Herstellung eines guten Kontaktes gelangt.

Die angewendete Lösung besteht aus etwa 10 g Silbernitrat und etwa 15 g Cyankalium, gelöst zu 100 ccm Flüssigkeit. Ein Ueberschuss von Cyankalium ist wünschenswert, um die Bildung von Silbercyanid an der Anode zu verhindern. Sollte es im Laufe vieler Versuche späterhin doch zu einer Abscheidung von Silbercyanid kommen, was sich durch grossen Widerstand des Voltameters verrät, so braucht man nur zur Lösung Cyankalium und etwas Wasser hinzuzufügen.

Zur sicheren Entfernung des in der Flüssigkeit gelösten Sauerstoffs muss man das Voltameter einige Zeit vor Stromschluss zusammengesetzt stehen lassen.

Die Wägung des Silbers im gewöhnlichen Voltameter geschah in der üblichen Weise; die Platinelektrode des neuen Voltameters wurde nach Beendigung des Versuches ohne weitere Vorsichtsmassregeln gewogen, als dass sie mit destilliertem Wasser abgespült und über einer Flamme in wenigen Sekunden getrocknet wurde.

Die Versuchsresultate finden sich in der nachfolgenden Tabelle:

Stromstärke in Amp.	Versuchsdauer Stunden	Kathodenfläche qcm	Abgeschiedenes *Ag* im Silbercyanidvoltameter g	Abgeschiedenes *Ag* im Silbervoltameter g
0,0266	4,5	6	0,4992	0,4993
0,0252	4	3	0,4065	0,4066
0,0203	4	6	0,3276	0,3278
"	4	3	0,3278	0,3278
0,0162	5	6	0,3282	0,3284
"	5	3	0,3283	"
0,0072	10	6	0,2932	0,2931
"	10	3	0,2931	"
0,0056	11	6	0,2501	0,2496
"	11	3	0,2502	"
0,0057	10	6	0,2301	0,2303
"	10	3	0,2302	"
0,0017	22	6	0,1454	0,1458
"	22	3	0,1453	"
				Berechnete Silbermenge
0,001018	22,5	2	0,0917	0,0922
"	"	3	0,0920	"
"	"	6	0,0921	"
0,0001018	24	6	0,0097	0,00983
"	"	3	0,0096	"
"	"	6	0,0096	"
"	"	3	0,0097	"
"	"	2	0,0095	"
"	"	6	0,0098	"
"	"	3	0,0099	"
"	"	2	0,0097	"
"	"	6	0,0096	"
"	"	3	0,0098	"

Bei den Versuchen mit sehr schwachem Strom versagte wegen der Schwierigkeit der Wägung der feinen Silberflitterchen das gewöhnliche Voltameter; hier wurde der möglichst konstant gehaltene Strom mit Hilfe eines Widerstandes und eines Weston-Elementes nach der Kompensationsmethode bestimmt, und die Silbermenge aus Produkt von Zeit und Strom berechnet.

Aus den obigen Versuchen ist zu schliessen, dass das neue Silbervoltameter bei sehr viel bequemerer Wägung die gleiche Genauigkeit liefert als das bisher verwendete, und es bei Anwendung sehr schwacher Ströme an Genauigkeit sogar erheblich übertrifft. Speziell für letzteren Fall dürfte das neue Voltameter eine gewisse Lücke ausfüllen, weil es bisher an einer hinreichend sicheren Methode fehlte, um von schwachen Strömen längere Zeit gelieferte Elektrizitätsmengen exakt elektrochemisch zu bestimmen [1]).

Institut für phys. Chemie an der Universität Göttingen.

(Eingegangen am 23. Juli.)

1) Das oben beschriebene Voltameter fertigt der Glasbläser Mittelbach in Göttingen an.

GEWINNUNG VON ALUMINIUM FÜR ELEKTRISCHE LEITER [1]).

Von *Frank C. Perkins.*

Für die Aluminiumreduktion ist eine reichliche, billige Kraftquelle Grundbedingung, um mit möglichst geringen Kosten die hohen Stromstärken zu erzeugen, deren man für den Hall-Prozess bedarf, der heutzutage so ungemein verbreitete Anwendung findet. Der Prozess ist die Erfindung von Charles M. Hall, Vicepräsident der Pittsburg Reduction Co., die zur Zeit Werke in Pittsburg, Niagara Falls und Shavinigan Falls in Canada besitzt. Hall hat mit seiner Erfindung eine Umwälzung auf dem Gebiete der Aluminiumdarstellung hervorgerufen [2]), dieses leichtesten Metalles, welches für viele Handelszweige so unentbehrlich geworden ist.

Ausser seiner weitverbreiteten Anwendung für Galanteriewaren, hat es neuerdings grossen Anklang gefunden für elektrische Leitungen. Man kann nicht sagen, ob nicht der starke Preissturz des Kupfers in letzter Zeit die Verwendung des Aluminiums als Leitungsmaterial beeinträchtigen wird, doch bleibt dem Aluminium in vieler Beziehung eine Ueberlegenheit dem Kupfer gegenüber für Zwecke der Elektrizitätsübertragung, so dass ihm die Zukunft gehört.

Es ist von Interesse, dass der Bedarf von Aluminium im Wachsen begriffen ist, und dass einige neue Verwendungsarten erstanden sind. Eine der grössten Konsumenten ist das deutsche Militär; denn das Aluminium findet starke Verwendung für die Ausrüstung der Soldaten, wodurch diesen ihre Traglasten verringert werden.

Die Pittsburg Reduction Co. war die erste Stromabnehmerin aus der neu gegründeten Anlage der Niagara Falls Power Co. Die erste Fabrik der Pittsburg Reduction Co. befand sich auf dem Gebiet der letztgenannten Gesellschaft, später wurde am Ufer des Niagara unterhalb der Fälle ein neues Werk installiert, welches elektrische Energie von der Niagara Falls Hydraulic and Power Manufacturing Co. bezog. In letzterem Werk wird der Strom direkt als Gleichstrom bezogen und durch Aluminiumleitungen dem Werk, welches oberhalb der Kraftcentrale am Ufer liegt, zugeführt.

Stets auf dem Posten, wenn es galt, Gelegenheit für die Vergrösserung ihrer wichtigen neuen Industrie zu finden, war die Pittsburg Reduction Co. einer der ersten, die sich die günstigen Bedingungen der Shavinigan Falls zunutze machte. Die Billigkeit der Kraft daselbst war der Einrichtung einer neuen Fabrik eminent günstig, besonders für den Zweck, die fremden Märkte mit Aluminium zu überschwemmen; wenn diese Anlage ihren vollen Betrieb aufgenommen haben wird, wird sie eine der grössten in der Aluminumbranche sein.

Die Krafthäuser der Shavinigan Water and Power Co. und der Pittsburg Reduction Co. liegen dicht nebeneinander. Erstere, ausgerüstet mit zwei Westinghouse-Generatoren und Morris-

1) Nach dem Manuskript übersetzt. H. D.

2) Die Umwälzung ist wohl mindestens zu gleichem Teil auf Héroult zurückzuführen? H. D.

Turbinen, wird nach ihrem vollständigen Ausbau 30000 Pferdekräfte liefern können. Das nutzbare Gefälle beträgt 40 m. Das Gebäude der letzteren, aus Ziegel aufgebaut, hat eine Grösse von etwa 25,5 × 23,5 × 10,8 m, und ist mit zwei Turbinen des horizontalen Typus ausgestattet, gebaut von den Dayton Globe Eisenwerken in Dayton (Ohio). Jedes Wasserrad hat eine Leistungsfähigkeit von 3000 Pferdestärken. Mit den Turbinen direkt auf beiden Seiten gekuppelt sind Maschinen von je 1000 Kilowatt Leistung, die einen Gleichstrom von 300 Volt. liefern.

Die eigentlichen Fabrikgebäude, Lagerräume und das Haus für die Oefen liegen auf einem Hügel etwa 130 m oberhalb des Krafthauses. Aluminiumleitungen besorgen die Stromübertragung von hier nach dort. Das Ofenhaus ist etwas über 50 m lang, 6,5 m hoch und 20 m tief; die Lagerräume 60×25×6,5 m. Der Ofen kann 4000 Kilowatt aufnehmen. Da aber die Anlage vergrössert werden soll, wird die Fabrik im kommenden Jahr viel mehr Aluminium auf den Markt werfen als in dem verflossenen.

Die Pittsburg Reduction Co. hat folgende interessante Daten zum Vergleich von Kupfer- und Aluminiumleitungen zusammengestellt:

	Aluminium	Kupfer
Spezifisches Gewicht	2,68	8,93
Verhältnis des spez. Gewichts	1	3,33
Leitfähigkeit	54 bis 63	96 bis 99
Zugfestigkeit pro Quadratzoll	24000 bis 55000 Pfd.	30000 bis 65000 Pfd.

Die verschiedenen mechanischen und elektrischen Eigenschaften der Metalle lassen einen direkten Vergleich derselben in Bezug auf ihre Brauchbarkeit für Stromleitungen zu, was Gewicht, Zugfestigkeit, Preis u. s. w. anlangt. Bei der Durchführung dieses Vergleiches ist im folgenden, wo nichts anderes gesagt wird, für die Leitfähigkeit des Kupfers 97, für die des Aluminiums 61 angenommen.

Bruchfestigkeit. Da man stärkere Aluminiumdrähte benutzen muss, im Vergleich zum Kupfer, um dieselbe Leitfähigkeit herauszubekommen, so muss man zur Berechnung der relativen Bruchfestigkeit diesen grösseren Durchmesser in Rechnung setzen. Dieselbe Last, die einen Kupferdraht von 100 Umfang brechen würde, würde einen Aluminiumdraht von 159 Umfang (in gleichem Maass gemessen) noch nicht knicken; das Aluminium ist aber schwächer als Kupfer, wenn beide gleichen Durchmesser aufweisen. Um das Verhältnis der Druckfestigkeiten zu erhalten, muss man die Zugfestigkeit des Aluminiums pro Quadratzoll mit 159 multiplizieren und nun mit Kupfer der gleichen Leitfähigkeit vergleichen. Nehmen wir die mittleren Zahlen 50000 und 31500 amer. Pfund an, so ergiebt sich, dass man dieselbe Last anwenden muss, um die beiden Drähte zu knicken.

Beziehung zwischen Zugfestigkeit und Leitfähigkeit. Die Unbiegsamkeit und Zugfestigkeit von reinem Handelsaluminium (99,5% *Al*) ist geringer als die von Aluminium, welches kleine Mengen anderer Metalle enthält. Eine Probe solchen Aluminiums hatte z. B. pro Quadratzoll die Zugfestigkeit von 39000 Pfund; wird dem *Al* 1% fremdes Metall zugesetzt, so hat die Legierung 45000 Pfund Zugfestigkeit pro Quadratzoll; weiterer Zusatz von 1% fremden Metalls erhöht sie auf 55000 Pfund. Dickere Drähte, die also weniger gewalzt oder gezogen sind, haben geringere Festigkeit, doch ist die Zunahme derselben durch Zusatz fremder Metalle von dem gleichen Prozentsatz, wie bei stark gewalztem Aluminium. Anderseits wird die Leitfähigkeit durch den Zusatz herabgesetzt. Reines Handelsaluminium hat die Leitfähigkeit 63 (nach der von Matthieson benutzten Einheit, Silber = 100) durch einprozentigen Zusatz von Fremdmetall sinkt sie auf 58, durch zweiprozentigen Zusatz auf 54. Man muss für jeden einzelnen Fall, je nach den Anforderungen, die man an die Leitung in Bezug auf Widerstand gegen den Strom und gegen Zug stellt, das Minimum an Leitungsmaterial ausrechnen, welches die elektrischen und mechanischen Anforderungen erfüllt. Man ist natürlich keineswegs an die einprozentige Legierung gebunden; ebenso häufig wird man $^1/_2$- oder $1\,^1/_2$ prozentige oder andere Legierungen vorziehen.

Kurze Leitungen. Soll Aluminium für die Hauptleitungen in den elektrolytischen Anlagen oder für die kurzen Leitungen in den Kraftstationen benutzt werden, so kommt es auf die Zugfestigkeit nicht an, man hat nur den Quer-

schnitt so zu wählen, dass er für den erwünschten Strom genügt. Man nimmt da am besten bestleitendes Aluminium von der Leitfähigkeit 63, dessen Gewicht im Vergleich zu dem des Kupfers gleicher Leitfähigkeit 46,25 % beträgt.

Lange Drähte für weitere Kraftübertragungen. Für längere Leitungen ist gute Leitfähigkeit und genügende Zugfestigkeit nötig. Es ist nicht empfehlenswert, Aluminium von besserer Leitfähigkeit als 59 zu wählen. Nimmt man schlechter leitendes Aluminium, so muss man zu starke Drähte nehmen, um einen genügend geringen Widerstand zu bekommen. Abgesehen von grösseren Kosten werden die Drähte von grossem Querschnitt auch zu unhandlich.

Der Ausdehnungskoëffizient des Aluminiums ist 0,0000231; man muss also, wenn man bei gewöhnlicher Temperatur Leitungen legt, den Draht etwas weniger straff ziehen, als man bei Kupfer zu thun pflegt. Bei dieser Gelegenheit möge erwähnt werden, dass bei Luftleitungen das Gewicht von auflagerndem Eis und Schnee sich mit dem Durchmesser der Leitungen nur wenig ändert, so dass von diesem Gesichtspunkt aus nichts gegen Aluminiumdrähte mit grösserem Querschnitt einzuwenden ist.

Korrosion. In trockener Luft wird Aluminium nicht korrodiert. In feuchter Luft überzieht sich das Metall mit Aluminiumoxyd, welches eine undurchdringliche Schicht bildet und das Metall vor weiterem Angriff schützt. Ammoniumsalze wirken auf Aluminium nur oberflächlich und bilden eine Decke, die das Metall vor dem Angriffe verdünnter Mineralsäuren schützt, wie auch vor organischen Säuren und vor feuchter Luft. Schweflige Säure, die stets in den Feuergasen der Lokomotiven vorhanden ist, wirkt auf Aluminium nicht ein.

Gleichförmigkeit des Materials. Aluminium wird aus einem Erz elektrolytisch abgeschieden, welches praktisch frei von Verunreinigungen ist. Solches Aluminium ist fast chemisch rein und absolut gleichförmig in seiner Struktur. In dieser Beziehung ist es allen anderen gewöhnlichen Metallen voraus, die aus unreinen Erzen gewonnen werden und demgemäss nicht gleichförmig in ihrer Zusammensetzung sind.

Die folgenden Angaben, die mit den Ansichten von Elektrotechnikern in Uebereinstimmung sind, welche die betreffenden Fragen sorgfältig bearbeitet haben, ermöglichen einen Vergleich der Eigenschaften von Kupfer und Aluminium, wenn sie für die Fortleitung von Wechselstrom dienen sollen.

Die Selbstinduktion in einer Strombahn ist geringer bei dicken Drähten als bei dünnen, und nimmt ab, wenn die Drähte näher aneinander liegen. Bei gleicher Entfernung voneinander werden die Aluminiumdrähte also geringere Selbstinduktion aufweisen als Kupferdrähte, und somit wird die Spannung weniger in jenen abfallen als in diesen, gleiche Leitfähigkeit vorausgesetzt. Der Unterschied ist zwar recht klein, spricht aber mit zu Gunsten des Aluminiums. Liegen zwei Aluminiumdrähte um 25 % weiter auseinander als zwei Kupferdrähte, so ist die Selbstinduktion in beiden gleich. Die Trennung der Drähte ist aber oft sehr wünschenswert, besonders wenn die Spannweiten gross sind.

Gegenseitige Induktion. Die Induktion, die ein Stromkreis durch einen anderen in der Nähe liegenden Stromkreis erfährt, ist, wenn die Drähte in gleicher Stellung zu einander liegen, gleich, ob sie beide aus Kupfer oder aus Aluminium sind, oder einer aus Aluminium und der andere aus Kupfer. Verlegt man einen Stromkreis etwas, so kann man die wechselseitige Induktion ganz zum Verschwinden bringen. Die wechselseitige Induktion hat also keinen Einfluss auf die Wahl: Kupfer oder Aluminium.

Einfluss der Oberfläche. Ein Wechselstrom fliesst nicht gleichmässig in einem Leiter, sondern die Dichte ist grösser nahe der Oberfläche. Die Zunahme an Drähten um weniger als $^1/_2$ bis $^3/_4$ Zoll im Durchmesser ist so unbedeutend, dass man dies vernachlässigen kann, und somit in Aluminium- und Kupferdrähten von gleicher Leitfähigkeit gleichsetzen kann.

Temperaturerhöhung. Ist die in zwei Drähten erzeugte Joulesche Wärme gleich, so nehmen Drähte mit kleinerer Oberfläche höhere Temperatur an. Kupferdraht wird also durch den Strom mehr erwärmt. Die Temperaturerhöhung wirkt wiederum erhöhend auf den Widerstand, so dass bei endlichen Strömen der Kupferdraht einen grösseren Widerstand hat als

der Aluminiumdraht, auch wenn der Widerstand gegen unendlich kleine Ströme gleich sein würde. Der Unterschied ist klein, spricht aber wieder zu Gunsten des Aluminiums.

Kapazität und Ladungsstrom. Die elektrostatische Kapazität ist grösser in dicken Drähten als in dünnen, die zur Aufladung nötige Strommenge also grösser bei Aluminiumdrähten als in Kupferdrähten, vorausgesetzt, dass in beiden die Entfernung der Drähte voneinander dieselbe ist. Der Unterschied ist nicht gross, etwa 10 %. Meistens genügt zur Aufladung ein so kleiner Teil des Stromes, dass es keine Konsequenzen weiter nach sich zieht; zumeist ist das noch von Vorteil, da er den infolge der Selbstinduktion im Stromkreis zurückbleibenden Strom neutralisiert. Auch hier spricht die kleine Verschiedenheit zwischen den beiden Metallen zu Gunsten des Aluminiums.

Reinheit von Handelsaluminium. A. Minet macht in den Comptes rendus bei Gelegenheit der Beschreibung dreier Minet-Oefen Angaben über die Qualität des Handelsaluminiums von 1890 bis 1897. Man fand

1890	98,7 % *Al*,	0,4 % *Fe*,	0,9 % *Si*,
1893	99,35 % *Al*,	0,4 % *Fe*,	0,25 % *Si*.
1897	99,86 % *Al*,	0,12 % *Fe*,	0,02 % *Si*.

Wie oben gezeigt ist, leitet das Aluminium um so besser, je grösser seine Reinheit ist; das heutige Aluminium ist fast ganz rein, der Hall-Prozess liefert ein hochgradiges Metall.

Aluminiumbronze für Leitungen. Massin giebt im Éclairage électrique an, dass gefunden worden sei, dass die Dichten von Siliciumbronze zu der von Aluminiumbronze sich verhält wie 8,9 : 2,8, dass die Bruchfestigkeit 75, resp. 28 kg pro Quadratmillimeter beträgt, die Leitfähigkeit 41 und 48. Die Preise verhielten sich 1900 wie 2,85 : 5 Frcs. pro Kilo; die Zusammensetzung der Bronzen war aber quantitativ nicht mitgeteilt. Massin fand aber, dass Aluminiumbronzen wie Aluminium leichter angegriffen wird, als man gewöhnlich annimmt. Er findet, dass Aluminiumbronze nicht so geeignet ist an Orten, wo durch häufige Temperaturerniedrigungen Streckungen und Senkungen der Leitungen oft wechseln. Es ist zu berücksichtigen, dass Aluminiumlegierung einen grösseren Ausdehnungskoëffizienten und Elastizität hat als Siliciumbronze.

Héroult ist in einem Vortrag vor dem Congrès International des Mines et de la Metallurgie, wo er seinen Prozess der Aluminiumdarstellung aus Thonerde vorführt, der Ueberzeugung, dass Aluminium für Leitungszwecke eine grosse Zukunft habe, konstatiert jedoch, dass ein grosser Prozentsatz des produzierten Aluminiums in den grossen Stahlwerken verbraucht wird. Er erkennt die Bedeutung von Loutin, Grabau, Minet, Kleiner, Cowles und Hall für den Fortschritt der Aluminiumproduktion, die wachsende Produktion und den Rückgang des Preises seit 1886 an. Er giebt die Gesamtproduktion auf 5000 Tonnen an; sie ist aber seither gewachsen, wie z. B. zwei neue Aufträge für Aluminium und neue Kraftanlagen in den Vereinigten Staaten ein Ergebnis von 1 resp. 1/2 Million Pfund Aluminium habe. Eine Anzahl Fernleitungen zwischen 20 und 40 Meilen Länge sind neuerdings von Aluminium angelegt worden, welche Ströme bis zu 5000 Pferdekräften, und von 10000 bis 20000 Volts transportieren.

Gegenwärtig ist es unmöglich, den Wert von Kupfer und Aluminium für Leitungen genau gegeneinander abzuwägen, da der Kupferpreis zur Zeit so sehr schwankt. Man kann also sagen, dass die Eigenschaften des Aluminiums es zu elektrischen Leitungen vorzüglich geeignet erscheinen lassen, und dass es in Zukunft ausgiebig benutzt werden wird. Es ist aber eine Frage, ob es bei niedrigen Kupferpreisen allgemein für grosse Kraftübertragungsanlagen konkurrieren kann, ohne dass seine Produktionskosten erheblich verringert werden.

(Eingegangen: 28. Juni 1902.)

IX. Hauptversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft

am 9. und 10. Mai 1902 zu Würzburg.

Vorträge.

Zweite Sitzung am Sonnabend, den 10. Mai, vormittags.

(Fortsetzung.)

Herr Prof. Dr. **J. H. van't Hoff**-Charlottenburg:

ÜBER GIPS.

Ich ergreife dann das Wort zu meinem Vortrage über Gips und teile mit, dass das Studium des Gipses mich in den letzten fünf Jahren beschäftigt hat mit den Herren Armstrong, Weigert und Hinrichsen, und dass diese Arbeiten jetzt zum Abschluss gekommen sind und auch schon veröffentlicht, aber noch nicht einheitlich zusammengefasst wurden. Eine einheitliche und kurze Zusammenfassung möchte ich also jetzt zu geben versuchen.

Wie Ihnen bekannt ist, ist der Gips, so wie er in der Natur vorkommt und auch künstlich sich bildet, eine Verbindung von Calciumsulfat mit zwei Molekülen Wasser. Nicht immer aber tritt der Gips als Hydrat auf, sondern daneben auch als wasserfreies Calciumsulfat, das mineralogisch den Namen Anhydrit bekommen hat, $CaSO_4$. Dann aber habe ich bei meinen Untersuchungen auch die technisch wichtigen Gipsformen berücksichtigt, und so sind noch zwei hinzuzufügen, in erster Linie der Stuckgips, welcher aus dem natürlichen Gips bekanntlich durch Kochen oder Brennen dargestellt wird. Der natürliche Gips wird bei dieser Umwandlung seines Wassers zum Teil beraubt, enthält aber immerhin noch eine gewisse Menge Wasser, die auf etwa 6% hinauskommt. Das ist der gewöhnliche Gips, wie er zu Erhärtungszwecken benutzt wird. Dann kennt man auch in der Technik den totgebrannten Gips; das ist der Gips, der beim Kochen überhitzt wurde. Derselbe hat dabei sämtliches Wasser verloren und zugleich auch die Fähigkeit, das Wasser wieder unter Erhärtung zu binden, und es ist wohl sehr wahrscheinlich, dass dieser totgebrannte Gips mit dem natürlichen Anhydrit entweder vollständig identisch ist oder ihm sehr nahe steht. Aber dann kommt noch in der Technik eine dritte, ganz eigentümliche Form des Gipses vor, die mir vor meiner Untersuchung ganz unbekannt war. Angeblich bekommt, nachdem durch Erhitzen über 300° der Gips sein sämtliches Wasser verloren hat und totgebrannt ist, derselbe beim Erhitzen bis auf höhere Temperaturen, wie man sagt 1100°, wieder die Fähigkeit, zu erhärten. Das ist also eine zweite Form des Anhydrits, die unter einem andern Namen in den Handel gebracht wird, man nennt sie Estrichgips. Die Erhärtungserscheinungen bei diesem Estrichgips sind ganz andere, als diejenigen beim Stuckgips. Beim Stuckgips zeigt sich das Festwerden schon innerhalb einer Viertelstunde, beim Estrichgips dagegen dauert das Erhärten ungefähr drei Tage, und das Produkt hat auch eine ganz andere Beschaffenheit. Es ist bedeutend härter und bedeutend fester, und ich möchte beifügen, dass man sich von der Verwendung dieses Estrichgipses für die Zukunft etwas verspricht, weil der Estrichgips auch anstatt Mörtel benutzt werden kann und schon in ganz alter Zeit zu diesem Zwecke benutzt wurde, wie es sich an einigen Ruinen in der Nähe vom Harz gezeigt hat. Es folgen in dritter Linie die wissenschaftlich untersuchten Formen des Gipses. Das ist zuerst der präzipitierte, gewöhnliche, auf nassem Wege erhaltene Gips, der mit dem Hydrat identisch ist. Aber dann kommt eine zweite, weniger bekannte, wohlkrystallisierte hydratische Form hinzu, die am leichtesten aus dem hydratischen Gips durch Erhitzen mit Salpetersäure erhalten wird. Salpetersäure wirkt dabei wasserentziehend; man kann die durch sie bewirkte Umwandlung, die sehr charakteristisch ist, mikroskopisch verfolgen. Die Krystalle von Gips werden durch ganz anders geformte ersetzt, durch nahezu rechtwinklig abgeschnittene prismatische Kryställchen. Ist die Umwandlung vollzogen, so hat man nur die Salpetersäure abzudampfen und bekommt dann das Produkt, das in der Zusammensetzung mit

dem Stuckgips identisch ist, aber sich durch die Krystallform davon unterscheidet. Die Zusammensetzung deutet auf einen Wassergehalt, der auf 1 Molekül Calciumsulfat $^1/_2$ Molekül Wasser beträgt, oder auf 2 Moleküle Calciumsulfat 1 Molekül Wasser. Ich werde deshalb diese Verbindung kurz Halbhydrat nennen. Und dann sind wissenschaftlich oder im Laboratorium zwei verschiedene anhydrische Formen zu erhalten, das eine Anhydrit, das sich einfach durch Erhitzen von gewöhnlichem Gips oder von diesem Halbhydrat bildet, das nicht erhärtet, und das wohl mit dem totgebrannten Gips identisch ist. Aber es lässt sich auch eine andere, weniger bekannte anhydrische Form erhalten, die sich aus dem hydratischen Gips durch Entwässerung bei Temperaturen unterhalb 100^0 am besten im Vakuum bildet. Dieses Anhydrit also entspricht in der Zusammensetzung vollkommen dem totgebrannten Gips, resp. dem natürlichen Anhydrit; aber dieses Anhydrit hat die Fähigkeit, zu erhärten, und zwar in sehr kurzer Zeit.

Ich möchte nun kurz die Hauptresultate, die ich in Bezug auf die gegenseitige Verwandlung von diesen verschiedenen Gipsformen erhalten habe, in erster Linie rein wissenschaftlich verfolgen und dann in zweiter Linie mitteilen, wie die da erhaltenen oder gemachten Beobachtungen sich anschliessen an dasjenige, was in der Praxis vor sich geht.

Will man die Verwandlungen von hydratischem Calciumsulfat vollständig kennen, dann liegt in erster Linie die Frage vor nach den Umständen, unter denen sich das Bihydrat in Halbhydrat verwandelt, dann in zweiter Linie, unter welchen Umständen es sich in ein Anhydrit verwandelt, das dem totgebrannten Gips entspricht; und in dritter Linie, unter welchen Umständen es sich in die zweite Modifikation des Anhydrits verwandelt, die sich durch die Fähigkeit zur Erhärtung und auch durch ihre Löslichkeit unterscheidet. Das erhärtende Anhydrit ist löslich, das nicht erhärtende, der totgebrannte Gips, löst sich in Wasser kaum.

Nun ist das Verfolgen der Umwandlung von Gips in Halbhydrat eine verhältnismässig leichte Aufgabe. Es handelt sich da um Wasserverlust, um Krystallwasserverlust, und bekanntlich giebt jedes Hydrat sein Krystallwasser in Form von Dampf ab bis zu einer bestimmten Maximaltension, wie jede Flüssigkeit auch in ihrer Verdunstung durch eine Maximaltension beschränkt ist, und so habe ich die Maximaltension bestimmt, welche die Krystallwasserabgabe vom Bihydrat bedingt, bei Entwicklung von Halbhydrat.

Nun will ich nicht auf die Einzelheiten der Methode eingehen, sondern nur mitteilen, dass die direkten Bestimmungen doch nicht so ganz leicht sind, weil das Gleichgewicht zwischen Dampf und Hydrat sich so langsam einstellt. Will man warten, bis schliesslich die Maximaltension erreicht ist, was im Vakuum bei einer Flüssigkeit wie Wasser, ja fast im Nu geschieht, dann hat man sich hier mehrere Monate zu gedulden. Also die gewöhnliche Methode zur Tensionsbestimmung war hier, soviel ich gefunden habe, nicht durchführbar, und so wurde denn eine ganz andere Methode zur Tensionsbestimmung benutzt, und zwar mit Hilfe des Beckmannschen Siedeapparates. Im Beckmannschen Siedeapparat wurde Wasser mit einer gewissen Menge von gewöhnlichem präzipitierten Gips gekocht, und der Siedepunkt bei dem Versuch — um den handelt es sich —, war ungefähr 100^0, bei dem betreffenden Barometerdruck gegen 99,95^0. Nun wurde zu dieser kochenden Flüssigkeit, also zu dieser Mischung von Wasser und Gips, Kochsalz zugesetzt. Bekanntlich steigt durch Kochsalz die Siedetemperatur an, ungefähr proportional dem Kochsalz-Zusatz. Aber dann, nachdem dieser Anstieg bis zu etwas über 101 gegangen ist, tritt eine Konstanz ein, und diese Konstanz zeigt sich sehr scharf und erhält sich auch bei weiterem Chlornatrium-Zusatz bei 101,45. Und wenn man nun verfolgt, auch wieder mit dem Mikroskop, was bei diesem konstanten Siedepunkt (unabhängig von dem vermehrten Kochsalz-Zusatz) geschieht, dann zeigt sich, dass bei dieser Temperatur das Bihydrat sich in Halbhydrat verwandelt, und ist die ganze Masse in Halbhydrat verwandelt, dann steigt wiederum bei weiterem Kochsalz-Zusatz der Siedepunkt an, woraus hervorgeht, dass bei dieser Temperatur die Maximaltension des Krystallwassers in Gips die Tension von dieser kochenden Lösung gerade im Gleichgewicht hält, dass mit anderen Worten die Tension, welche gefunden wird, die Maximaltension des Krystallwassers bei 101,45^0 dem Barometerstand beim Versuch

gleich ist, und dieser Barometerstand war 758,8⁰, sagen wir 759. Das wäre also eine Bestimmung: die Maximaltension des Krystallwassers vom Gips bei dessen Umwandlung in Halbhydrat ist bei 101,45 : 759. So sind dann bei vermindertem Druck ähnliche Bestimmungen gemacht. Ich will die Zahlen hier nicht vorführen; aber die Zahlen liessen sich zusammenfassen in eine Formel, welche für sämtliche Temperaturen die Tension giebt. Die Formel ist:

$$\log p = \log P + 1{,}493 - \frac{567{,}7}{t + 273},$$

worin p die Tension des Krystallwassers, P diejenige des Wassers darstellt.

Ich habe diese Formel hier angeführt, weil sich daraus eine Schlussfolgerung ergiebt, die geprüft werden kann und die auf das Erhärten von Gips beim Erhitzen ein besseres Licht wirft. Aus dieser Formel lässt sich berechnen, bei welcher Temperatur die Maximaltension des Gipses und die Maximaltension des Wassers gleich werden. Man hat dann $p = P$ zu stellen und bekommt für die gesuchte Temperatur diese Beziehung:

$$1{,}493 = \frac{567{,}7}{t + 273}, \text{ woraus } t = 107^0.$$

Bei dieser Temperatur von 107⁰ wird die Maximaltension des Krystallwassers gleich der Maximaltension des gewöhnlichen Wassers, und oberhalb dieser Temperatur übersteigt die Maximaltension diejenige des gewöhnlichen Wassers, und so muss beim Erhitzen oberhalb 107⁰ im geschlossenen Rohr der Gips sein Wasser als flüssiges Wasser abgeben und sich in Halbhydrat verwandeln. Das liess sich nun leicht verfolgen dadurch, dass diese Wasserabgabe von einer sehr bedeutenden Ausdehnung begleitet ist, und so wurde dann in einer Art Thermometer Gips hineingebracht im Reservoir, dieses evakuiert und mit irgend einer Flüssigkeit angefüllt, deren Höhe im Stiel an einer Skala abgelesen werden konnte, schliesslich wurde oben abgeschmolzen und erhitzt, und dann sieht man nach einigem Herumsuchen, dass oberhalb 107⁰ unter einer allmählichen Ausdehnung die Verwandlung von hydratischem Calciumsulfat in Halbhydrat unter Abgabe von $1^1/_2$ Molekülen Wasser vor sich geht und dass unterhalb 107⁰ das Umgekehrte stattfindet, und diese Verwandlung entspricht demjenigen, was in der Technik unter Kochen des Gipses verstanden wird. Man macht dabei von dieser Umwandlung Gebrauch. Aber da man schnell vorwärts kommen will mit der Umwandlung, erhitzt man etwas stärker und kommt dann zu einer Temperatur, die ungefähr bei 120⁰ liegt. Da geht die Abspaltung des Wassers schnell vor sich. Aber das Wasser verflüchtigt sich selbstredend bei dieser Temperatur, und es findet ein Aufwallen und eine dem Kochen ähnliche Erscheinung statt.

Nun kann ich mich mit Rücksicht auf die weiteren Erscheinungen sehr kurz fassen. Ich habe in zweiter Linie und in dritter Linie nach den Umständen gesucht, unter denen das Anhydrit sich bildet, also entweder der totgebrannte Gips oder das lösliche Anhydrit. Im allgemeinen liegt die Sache bei derartigen Verbindungen, die mehrere Stufen bei der Wasserabspaltung zeigen, so, dass bei einer gewissen Temperatur das erste Wasser abgegeben wird — die Temperatur ist hier 107⁰ — und dass etwas später bei weiterem Erhitzen von diesem intermediären Hydrat das weitere Wasser entfernt wird, und so habe ich anfangs eine zweite Umwandlungs-Temperatur gesucht oberhalb 107⁰, bis nach vielen vergeblichen Versuchen sich zeigte, dass merkwürdigerweise die Abspaltung des ganzen Wassers nicht oberhalb 107⁰, sondern bedeutend unterhalb 107⁰ stattfindet, was darauf hinauskommt und sich dadurch auch verfolgen liess, dass die Krystallwassertension bei Abgabe des ganzen Wassers unter Bildung von Anhydrit eine grössere ist, als die Krystallwassertension bei Abgabe von einem Teil des Wassers, und soviel mir bekannt ist, ist Gips der erste Körper, bei dem direkt nachgewiesen worden ist, dass die Maximaltension des Krystallwassers je nach der Umwandlung, um die es sich handelt, eine verschiedene sein kann.

Für die zweite Maximaltension liess sich auch eine Formel aufstellen. Ich habe der Formel dieselbe Form gegeben:

$$\log p = \log P + 1{,}41 - \frac{518{,}8}{t + 273}$$

Die Zahlen sind nebensächlich; ich will in der Beziehung nur betonen, dass der Unterschied zwischen den beiden Tensionen nicht ein so winziger ist, dass er zweifelhaft erscheinen könnte, sondern man hat bei gewissen Temperaturen zwischen diesen beiden Tensionen über 30 mm

Quecksilberdifferenz, und dadurch, dass diese Tension eine grössere ist, als diejenige bei Bildung von Halbhydrat, ergiebt sich auch aus dieser Formel eine tiefer liegende Umwandlungstemperatur, die ich anfangs höher erwartet hatte. Sie liegt aber tiefer und zeigt sich bei ungefähr 95°, falls es sich um die Bildung von löslichem Anhydrit handelt.

Die Zeit erlaubt noch, mit ein paar Worten einen Apparat zu beschreiben, der zur Bestimmung dieser zweiten Tension gedient hat. Derselbe ist ein abgeändertes Bremer-Froweinsches Tensimeter. In das eine Reservoir kommt eine Wasser entziehende Substanz, Phosphorsäure-Anhydrit, in das andere die Mischung von Gips und löslichem Anhydrit. Dann wird evakuiert, nachdem man in das Verbindungsrohr irgend eine Messflüssigkeit, Quecksilber, hineingebracht hat, und im Thermostaten eingestellt, bekommt man alsbald die neuen Tensionswerte, und diese neue Tension stellt sich verhältnismässig leicht ein. Schliesslich zeigt der Gips noch eine dritte Tension unter Abgabe seines Wassers bei Bildung von totgebranntem Gips, das ist also bei Bildung von natürlichem Anhydrit. Dann hat man hier eine dritte Formel, und die dritte Formel führt zu einer dritten Umwandlungstemperatur. Die Temperatur liegt bei etwa 60°:

$$\log p = \log P + 1{,}0072 - \frac{341}{273 + t}$$

Ich habe nur noch ein paar Schlussfolgerungen hier zu erwähnen. Zunächst die Frage nach dem Stuck- und Estrichgips. Der Stuckgips ist offenbar das Halbhyrat, aber der Estrichgips, der bei etwas höherer Temperatur erhalten werden soll, ist eine rätselhafte Verbindung.

Eine zweite Schlussfolgerung, die hier vielleicht nicht so erwähnenswert ist, bezieht sich auf die natürliche Bildung von Anhydrit. Man hat sich öfters darüber gewundert, dass in Salzlagern das natürliche Anhydrit sich bildet, weil man früher der Meinung war, dass das natürliche Anhydrit ein Produkt von ziemlich hoher Temperaturwirkung sei, einer Temperatur, die noch weit über 107° liegt. Seitdem sich aber nun gezeigt hat, dass schon an und für sich das Calciumsulfat sich bei 60° in Anhydrit verwandelt, liegt die Sache ganz einfach. Bei der natürlichen Bildung spielen auch andere Salze eine Rolle, wie Chlornatrium. Diese Salze fördern durch ihre wasserentziehende Wirkung die Wasserabgabe, und so lässt sich berechnen, dass bei Anwendung einer gesättigten Kochsalzlösung Ausscheidung von Gips schon von 30° an erfolgen kann, dass also die natürliche Anhydritbildung durchaus nicht auf höhere Temperaturen oder auf höheren Druck hinweist, sondern es zeigt sich, dass es sich nur einfach um eine Temperatur gehandelt hat, die etwas über 30° lag.

Das ist der kurze Inhalt meiner Mitteilung. (Lebhafter Beifall.)

Diskussion.

Herr Ostwald-Leipzig: Ich weiss nicht, ob in den sehr interessanten Messungen auch das Material vorliegt, um eine Relation zu prüfen, die ich vor ein paar Jahren aufgestellt und in meinem Lehrbuch, allerdings damals ohne irgend welche Möglichkeit, sie zu prüfen, veröffentlicht habe. Wenn wir nämlich einen solchen Fall haben, dass ein Hydrat, wollen wir sagen, mit m-Wasser in ein Hydrat mit n-Wasser und dies in ein Hydrat mit r-Wasser übergehen kann, wo m, n und r in einer Reihe stehen, dann muss, wie man aus dem zweiten Hauptsatz leicht ableiten kann, eine sehr merkwürdige Relation entstehen, die folgenden Ausdruck hat. Nennen wir den Dampfdruck, der bei der gleichzeitigen Anwesenheit von den Hydraten m und n sich einstellt, p_{mn} (es gehören die beiden Stoffe nebeneinander zur Definition des Dampfdruckes), und nennen wir dann den Dampfdruck, der bei den anderen Kombinationen auftritt, p_{nr} und p_{rm}, so muss diese Beziehung bestehen — und ich hoffe, mein Gedächtnis täuscht mich nicht, die Kombination wird richtig sein —:

$$p_{mn}^{m-n} \cdot p_{nr}^{n-r} \cdot p_{rm}^{r-m} = 1.$$

Ich will gleich erwähnen, dass es ganz derselbe Gedankengang ist, den Herr Dr. Luther seiner Zeit unabhängig von meinen Ueberlegungen in Bezug auf die elektromotorischen Kräfte bei der Umwandlung irgend eines Stoffes mit verschiedenen Oxydationsstoffen gefunden hat, und der zu einer ganz ähnlichen Relation auch be-

züglich der Beständigkeit der verschiedenen Formen des Stoffes geführt hat.

Herr van't Hoff-Charlottenburg: Ja, Sie haben mich gelegentlich auch schon mit dieser Beziehung bekannt gemacht, und eine Bestätigung hat sich herausgestellt, aber nicht quantitativ, sondern qualitativ, und das war diese. Es lässt sich aus Ihrer Beziehung berechnen, welche Tension sich zeigen wird, falls das Halbhydrat sich verwandelt in Anhydrit, und dabei kommen Tensionen heraus, die noch viel grösser sind als diejenigen, welche direkt gemessen wurden, und nun hat früher thatsächlich Donnan bei einem älteren Versuche diese Mischung, ohne es zu wissen, in seinem Tensimeter gehabt, und da stellten sich anfangs auch ganz kolossal hohe Tensionen heraus. Aber schliesslich, durch eine Umwandlung, — denn die Mischung verwandelt sich schliesslich in Gips und Anhydrit — wurden die Tensionen wieder kleiner, und wir haben die Anfangswerte damals als nebensächlich betrachtet. Aber ich glaube jetzt, dass hier eine Bestätigung von Ihrer Beziehung vorliegt. Quantitativ kann ich dieselbe nicht prüfen.

Herr Luther-Leipzig: Ich möchte meinem Vortrage von heute Nachmittag nicht vorgreifen und will nur erwähnen, dass derartige Beziehungen, dass eine niedrigere Stufe (im allerweitesten Sinne des Wortes) eine höhere Tension hat (wiederum im allerweitesten Sinne des Wortes) eine ziemlich häufige Erscheinung ist. Speziell für Wasserdampftensionen hat Herr Professor van't Hoff selbst in seinen Vorlesungen mehrere hierher gehörige Fälle erwähnt und auch auf eine Konsequenz hingedeutet, die sich für das Verhalten derartiger Stoffe ergiebt, dass nämlich in derartigen Fällen, wo die wasserärmere Stufe den höheren Dampfdruck hat, die mittlere Stufe freiwillig in die beiden Aeusseren zerfallen muss. Dies trifft z. B. für das Heptahydrat des Natriumsulfats ein, und daher zerfällt es nach Professor van't Hoff in das Anhydrat und das Dekahydrat, in dem es „porzellanartig" wird. Genau ebenso kann man das „Schmelzen" z. B. des Glaubersalzes oberhalb 32^0 als einen Zerfall der mittleren Stufe in eine wasserärmere (Anhydrit) und wasserreichere (gesättigte Anhydritlösung) auffassen.

In allen diesen Fällen muss die eigentümliche Erscheinung eintreten, dass durch Wasserentziehung der Wasserdampfdruck steigt. Wenn man z. B. oberhalb 32^0 eine (metastabile) gesättigte Glaubersalzlösung mit festem Dekahydrat am Boden über Schwefelsäure stellt, so wird man zuerst trockenes (metastabiles) Dekahydrat erhalten. Wenn man weiter Wasser entzieht, muss sich über kurz oder lang ein Keim von Anhydrit bilden — und der Dampfdruck steigt. Es geht das — es würde zu weit führen, darauf näher einzugehen — ohne weiteres aus der Betrachtung der Dampfdruckkurven hervor. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse auch beim Gips. Auch hier muss beim Entwässern des Gipses zum Halbhydrat der Dampfdruck steigen, sobald das Dihydrat verbraucht ist und der erste Keim von Anhydrit entsteht. Auch muss das Halbhydrat freiwillig in Anhydrit und Dihydrat zerfallen. Es ist also dem Wesen nach metastabil.

Herr van't Hoff-Charlottenburg: Ja, das hat sich auch gezeigt: das Halbhydrat verwandelt sich allmählich bei einem alten Stuckgips in Gips und Anhydrit, und ich habe das auch noch in anderer Weise bestätigt. In der Natur, wo die Zeit zur Ausbildung desjenigen, was stabil ist, besteht, kommt auch der Stuckgips nicht vor. Ich habe absichtlich eine kleine Reise nach Aschersleben gemacht und da an Ort und Stelle die Grenze zwischen Anhydrit und Gips angesehen. Da sollte man das Halbhydrat erwarten, falls es eine Stabilität zeigt, aber es ist nicht vorhanden.

Ich will jetzt in der Tagesordnung fortschreiten und bitte nunmehr Herrn Dr. Giesel um seinen Vortrag.

Herr Prof. Dr. **F. Giesel**-Braunschweig:

ÜBER BECQUERELSTRAHLEN UND DIE RADIOAKTIVEN SUBSTANZEN.

Meine Herren! Es ist wohl kein Zufall, dass Sie auf Ihrer diesjährigen Versammlung einen Bericht über Becquerelstrahlen hören wollen, an einer Stätte, welche durch Röntgens Entdeckung geweiht ist. Die X-Strahlen zeitigten ja die neuen Strahlen. Während die ersteren

den Physiker und praktisch noch mehr den Arzt interessieren, gehören die letzteren ihrer Entstehungsart nach Ihrem Forschungsgebiete an.

Hinlänglich bekannt ist, dass Becquerel einer anfänglichen irrigen Auffassung zufolge, nach welcher die Röntgenstrahlen ihre Entstehung der Phosphorescenz des Glases der Vakuumröhre verdanken sollten, seine Nachforschungen anstellte. Er prüfte, ob nicht fluorescierende oder phosphorescierende Körper an und für sich schon Röntgenstrahlen aussenden, und fand in der That, dass Urankaliumsulfat durch schwarzes Papier und Aluminiumfolie hindurch nach wochenlanger Exposition die photographische Platte zu schwärzen vermöge. Becquerel fand aber bald, dass die Fluorescenz, also eine Belichtung der Uransalze, hierbei gar nicht erforderlich sei, und dass auch metallisches Uran, welches überhaupt nicht fluoresciert, wirksam sei. Er fand die höchst wunderbare Eigenschaft des Urans, resp. der Uranmineralien, dass sie ohne Zuthun ununterbrochen Strahlen aussenden, welche sich wie X-Strahlen geringer Intensität verhalten.

Damals interessierte sich aber für das Phänomen nur eine sehr beschränkte Zahl Physiker, weil man durch le Bons „schwarzes Licht" und durch andere Täuschungen, zu welchen die photographische Platte gedient hatte, misstrauisch geworden war. Zu den Wenigen, welche nachprüften, gehörten meine Freunde Elster und Geitel, die vorher bei Verfolg ihrer lichtelektrischen Versuche gefunden hatten, dass ausser den elektropositiven Metallen auch phosphorescierende Substanzen und Mineralien die negative Elektrizität bei Belichtung zu zerstreuen vermochten. Sie konnten bestätigen, dass Uransalze die Zerstreuung der Elektrizität spontan veranlassen, ganz unabhängig von der Polarität und einer Belichtung.

Während, oder infolge der Bemühungen, die Energiequelle der Uran- oder Becquerelstrahlen ausfindig zu machen, erschien 1898 die Veröffentlichung der Curies über Polonium. Diese und die folgenden berühmten Arbeiten des französischen Forscher-Ehepaares zeigten, dass das Uran nicht der einzige und wesentliche Träger der „Radioaktivität" der Uranmineralien sei. Gut beobachtend, chemisch und physikalisch nach allen Richtungen hin aufs sorgfältigste prüfend, ist ihnen, trotzdem ganz neue Erscheinungen vorlagen, kein Irrtum untergelaufen. Sie haben uns die radioaktiven Substanzen kennen gelehrt, die ohne Zweifel ein grosses wissenschaftliches Interesse beanspruchen. Unmöglich hätten auch die Becquerelstrahlen am Uran und Thor in der Weise studiert werden können, wie es jetzt möglich ist, da die Strahlungsintensität der neuen Körper eine ungefähr 100000 mal stärkere ist.

Das Wichtigste der anfänglichen Curieschen Arbeiten ist der Nachweis, dass die Radioaktivität eine atomistische Eigenschaft ist, weil sie allen Verbindungen in derselben Weise zukommt. So gehört also Phosphor, obwohl er die Luft abnorm leitend macht, nicht hierher, sonst müsste er es auch in der roten Modifikation oder in seinen Verbindungen thun.

Die Eigenschaft des Phosphors ist auch keine spontane, sondern eine Folge des Verbrennungsprozesses, wie auch jede Flamme die Luft ionisiert. Ebensowenig ist entwässertes Chininsulfat, welches nach le Bon beim Wasseranziehen stark phosphoresciert, radioaktiv. Die gleichzeitig dabei nachzuweisende Elektrizitätszerstreuung ist wohl eine Folge der Phosphorescenz.

Der Entdeckung des Poloniums folgte bald die des eigentlichen Repräsentanten des Radiums. Beiläufig mag als auffallend erwähnt sein, dass zur Zeit der Münchener Naturforscherversammlung, woselbst meine Radiumpräparate vorgezeigt wurden, der Mehrzahl der Physiker und Chemiker die Becquerelstrahlen noch unbekannt waren.

Später sind noch einige andere radioaktive Stoffe hinzugekommen, doch ist es sehr zweifelhaft, ob die gefundenen Unterschiede zur Annahme einer entsprechenden Anzahl neuer radioaktiver Elemente berechtigen. Die grösste Schwierigkeit, die der chemischen Erkenntnis im Wege steht, ist der Substanzmangel. Wenn die Ausbeute selbst bei tonnenweiser Verarbeitung der Uranmineralien meistens nur nach Milligrammen der noch unreinen Substanzen zählt, wie sollen da neue Körper chemisch erkannt werden? Es wird wohl noch geraume Zeit vergehen, bis hinreichend Material angesammelt worden ist.

Viel leichter gestaltet es sich mit der Auffindung und Abscheidung, weil wir in dem

Nachweis der Radioaktivität eine Reaktion von solcher Schärfe haben, dass selbst die Spektralreaktion weit zurücksteht. Besonders die photographische Platte verrät bei Dauerexposition Substanzmengen noch in einer Verdünnung, die ans Fabelhafte grenzt. Wie uns das Spektroskop eine stattliche Reihe seltener Elemente hat finden lassen, so erscheint es nicht unmöglich, dass einst sich eine Chemie der radioaktiven Elemente entwickelt. Ausgeschlossen ist es aber ebensowenig, dass die Verhältnisse sich einheitlicher als komplizierter gestalten.

Nach unserer gegenwärtigen Kenntnis kann man drei Gruppen von radioaktiven Substanzen unterscheiden, nämlich solche, welche 1. intensiv und konstant aktiv sind, 2. schwach und konstant aktiv sind, 3. schwach oder stark aktiv sind, aber die Aktivität mit der Zeit einbüssen.

Zur ersten Gruppe gehört das Radium, das Aktinium von Debierne und der von mir in Radiummutterlaugen aufgefundene, mit Blei vergesellschaftete unbenannte Stoff. Das Radium ist charakterisiert durch sein Spektrum, das Aktinium hat nur Thorlinien ergeben, und an meiner Bleisubstanz sind von Demarçay zwei Linien beobachtet worden, die durch bekannten Ursprung hinlänglich nicht erklärt werden konnten. Zur zweiten Gruppe gehört das Uran und Thor. Es ist noch ganz unsicher, ob sie selbst zu den aktiven Elementen zu rechnen sind, oder ob dieselben die Aktivität Spuren von Verunreinigungen der ersten Gruppe, oder noch unbekannten stark aktiven Elementen verdanken.

Die dritte Gruppe endlich, wohin Polonium (Wismut) und die seltenen Erden aus Uranvorkommnissen, eventuell aktives Blei gehört, sind höchstwahrscheinlich durch den Einfluss der Gruppe 1 oder 2 in den vorübergehenden aktiven Zustand durch „Induktion" versetzt. Durch Rutherford ist zuerst beobachtet worden, dass die über Thoroxyd streichende Luft nicht nur die entladende Wirkung einige Zeit beibehält, sondern dass sie auch die Eigenschaft besitzt, beliebige andere Körper vorübergehend zu aktivieren. Diese „induzierte" Aktivität kann sogar einen weit höheren Wert annehmen, wie das verwendete Thoroxyd, wenn man nämlich den Körper dabei auf einem hohen, negativen, elektrischen Potential hält. Curies haben dann mit Radium ähnliche, aber noch intensivere Wirkungen per Distanz erzielt, indem sie einfach das Radium und den zu aktivierenden Körper nebeneinander in dasselbe Gefäss einschlossen. Man kann auch zwei Gefässe anwenden, wenn dieselben nur durch eine Luftstrecke, die kapillar sein kann, in Verbindung stehen. Wird die Luftverbindung unterbrochen, so erlischt auch die Induktion, ebenso wie im höchsten Vakuum. Sonst ist der Druck und die Art des Gases ohne Einfluss. Da also die Induktion nicht durch die Becquerelstrahlung selbst hervorgerufen wird, so nahm Rutherford an, dass das Thoroxyd ausser der Strahlung noch eine „Emanation" aussenden müsse. Wenn ein Vergleich gestattet ist, so möchte ich an die Geruch übertragende Eigenschaft des Moschus erinnern. Es ist auch noch gar nicht sicher erwiesen, dass die Emanation nichts weiter ist, als minimalste Mengen der Substanz selbst. Curies konnten zwar bei Anwendung eines löslichen Radiumsalzes zur Induktion von Platin durch Waschen mit Wasser nichts von der Aktivität des Platins entfernen; Rutherford dagegen war es möglich, von dem mit Thorluft aktivierten Platin durch Salzsäure Aktives fortzulösen.

Recht demonstrativ gestaltet sich der Versuch, wenn man für den zu aktivierenden Körper eine phosphorescierende Substanz wählt — am besten eignet sich hierzu Sidotblende — die dann die induzierte Aktivität direkt als Phosphorescenzlicht zu beobachten gestattet. Ich bemerke, dass das phosphorescierende Zinksulfid aber gleichzeitig Becquerelstrahlen aussendet. Sehr schnell und intensiv setzt die Induktion ein, wenn man das Radiumsalz so weit erhitzt, dass das Krystallwasser ausgetrieben wird, wobei die Strahlung dieses Salzes entsprechend sich stark vermindert. Aber auch die wässerige Lösung des Radiumsalzes, die kaum Becquerelstrahlen aussendet, wirkt, wenn auch bedeutend langsamer, ebenso induzierend. Diese Thatsache ist theoretisch sehr wichtig, da sie beweist, dass die Thätigkeit des Radiums auch im Zustande der Lösung nicht erloschen ist, wenn sie sich auch kaum durch Becquerelstrahlung äussert. Mir scheint, als ob das Wasser wesentlich eine übertragende Rolle spielt; dasselbe wird durch Radium ebenfalls aktiv. Eine Lösung von entwässertem Radiumbromid in absolutem Methylalkohol gab eine

viel geringere induzierende Wirkung, als eine wässerige Lösung.

Natürlich findet die induzierende Wirkung auch statt, wenn man die zu aktivierende Substanz in wässeriger Lösung in direkten Kontakt mit Radium bringt. Ich habe so Blei, Wismut, Thor so stark aktiviert, dass der Effekt am Leuchtschirm gut beobachtet werden konnte. Debierne hat mit Aktinium gewöhnliches Baryum dem Radium täuschend ähnlich hergestellt und durch Krystallisation ebenso in der Wirksamkeit verstärken können, aber es fehlen die Radiumlinien, und vor allem geht auch hier die Aktivität sehr bald stark zurück und verschwindet schliesslich. Das ist das Typische jeder durch Induktion erzielten Aktivität. Blei scheint verhältnismässig länger aktiv zu bleiben. Beim Radium macht es den Eindruck, als ob seine Becquerelstrahlung gar nicht primär erzeugt würde, sondern ebenfalls eine Folge der konstanten, sich bis zu einem Sättigungsgrade addierenden Eigen-Induktion sei. Hiermit würde sich in besten Einklang bringen lassen, warum Radiumsalze in Lösung die Strahlung fast verlieren und die frisch auskrystallisierten Salze erst einiger Zeit (zwei bis drei Wochen), genau wie bei der Induktion durch wässerige Lösungen, bedürfen, um die Maximal-Strahlungsintensität zu zeigen.

Zur Zeit kann nur die Existenz des Radiums als so gut wie sicher gelten, welches in relativ grösserer Menge und leichter gewinnbar ist. Als Beweis muss das chrakteristische Spektrum und das vom Baryum stark abweichende Atomgewicht gelten. Ich erwähne, dass nur für die Demarçaysche Spektraluntersuchung einige Milligramme fast reinen Radiums bislang hergestellt werden konnten, welches das Radiumspektrum beinahe rein zeigte, während die Baryumlinien nur ganz schwach auftraten. Zur Atomgewichtsbestimmung hingegen war nur ein Präparat zu beschaffen, welches noch erheblich Baryum enthielt; mit der Zahl 147 ist also bei weitem nicht das eigentliche Atomgewicht des Radiums erreicht. Neuerdings ist Frau Curie damit beschäftigt, auch hierfür eine genügende Menge reiner Substanz herzustellen, so dass in Kürze die Feststellung des Atomgewichtes zu erwarten steht. Genügend charakteristisch ist schon die Thatsache, dass mit zunehmender Abtrennung des Baryums aus dem Gemische entsprechend nicht allein die Radiumlinien deutlicher hervortreten, sondern auch das Atomgewicht sich hebt, wie in demselben Masse sich die Aktivität steigert.

Ausser den Löslichkeitsunterschieden der Salze von Radium und Baryum sind charakteristische chemische Reaktionen noch nicht gefunden worden; beide müssen sich also sehr ähnlich verhalten. Da sonst nahe verwandte Elemente in der Natur immer vergesellschaftet vorkommen, ist es auffällig, dass in keinem der anderen massenhaften Baryumvorkommnissen sich Radium findet, als nur in dem geringen Baryumgehalt der Uranerze. Trotz eifrigen Suchens sind überhaupt keine anderen Erze gefunden worden, die aktiv wären, wenn sie nicht Uran und Thor, diese Elemente mit höchstem Atomgewicht enthalten. Sollte das nur ein Zufall sein? Vielleicht gelingt es doch noch einmal, Uran und Thor ganz strahlungsfrei zu erhalten, aber durch ihre Hilfe synthetisch, z. B. Radium aus Baryum, wie das schon von von Lengyel versucht worden ist, darzustellen. Unsere modernen Anschauungen werden eine derartige Synthese nicht als unmöglich betrachten können. Die radioaktiven Substanzen muss man sogar für recht geeignet halten, experimentell Forschungen in dieser Richtung aufzunehmen, und theoretisch ist der Anfang bereits gemacht. Sind es doch hervorragend die Kathoden- und dann die Becquerelstrahlen gewesen, die, dem Einflusse des Magneten gehorchend, dem Gasionen und Elektronenbegriffe eine weitere Stütze gegeben haben. Kaufmann hat sich darüber auf der letzten Naturforscher-Versammlung in Hamburg des näheren ausgelassen.

Diese Hypothese, wonach das Atom weiter zerlegbar sei in plus und minus geladene, schwingende Unteratome, entbehrt sogar nicht der experimentellen Grundlagen. Es hat sich ergeben, dass die positiven Elektronen träger, die negativen aber leichter beweglich und kleiner an Masse sind. Die radioaktiven Substanzen würden hiernach von selbst ihre negativen Elektronen fortschleudern, und zwar nach Kaufmanns Experimenten mit einer Geschwindigkeit, die der des Lichtes fast gleichkommt. Bei den Kathodenstrahlen ist diese Geschwindigkeit nur auf $^1/_5$ bis $^1/_3$ des Lichtes bestimmt worden.

Kaufmann hat seine Versuche mit einem winzigen Körnchen meines besten Radiumpräparates im Vakuum ausgeführt. Die von der Substanz ausgehenden Strahlen wurden bis auf ein enges Bündel durch ein Diaphragma von $^1/_2$ mm abgeblendet und trafen in Entfernung von etwa 4 cm eine photographische Platte, wo sie ein punktförmiges Bild erzeugten. Wurde nun das Strahlenbündel dem Einflusse eines gekreuzten magnetischen und elektrischen Feldes konstanter und bekannter Stärke ausgesetzt, so wurde der Punkt zu einer Kurve aufgelöst. Die Ausmessung dieser Kurve lieferte die Grundlage für die Berechnung der Masse und der Geschwindigkeit der emittierten Teilchen. Von der Kleinheit dieser Unteratome kann man sich zahlenmässig schwer einen Begriff machen, und ist hierzu besser der Vergleich von Kaufmann geeignet, wenn er sagt, dass sich die Grösse eines Elektrons zu der eines Bacillus verhalte, wie ein Bacillus zur Erdkugel. Man kann es wohl verstehen, dass diese winzigen Körperchen, wenn sie mit Lichtgeschwindigkeit dahinrasen, eigenartige Erscheinungen, die Becquerelstrahlen, hervorrufen können, und dass trotzdem ein Verlust an Gewicht der Substanz nicht nachweisbar zu sein braucht.

Man ist also für die Kathoden- und Becquerelstrahlen zu der alten ballistischen Hypothese von Crookes zurückgekehrt und setzt nur an Stelle der Moleküle die Elektronen. Die Frage, ob eine Art der Aetherbewegung vorliegt, lässt man nur für die Röntgen- und die durch den Magneten nicht ablenkbaren Becquerelstrahlen noch offen, wiewohl auch für die ablenkbaren Strahlen thatsächliche Parallelen mit den Lichtstrahlen kürzerer Wellenlänge existieren.

Ueber die Eigenschaften der radioaktiven Substanzen und deren Strahlen brauche ich nur in Kürze zu berichten, da ich hoffe, Ihnen das in weniger ermüdender Form durch das Experiment zeigen zu können.

Es hat sich herausgestellt, dass bezüglich der Becquerelstrahlung und der Emanation geringe, mitunter auch bedeutende Aenderungen eintreten. je nach dem physikalischen oder chemischen Zustande. So haben Curies durch anhaltendes Glühen eines Radiumsalzes die lineare Strahlung etwas herabsetzen können. Ich vermute, dass hier derselbe schon erwähnte Vorgang ähnlich wie beim Lösen sich abspielt, da das Glühen das Salz dem flüssigen Zustande nahe bringt. Die Abnahme betrifft wesentlich die durchdringenden Strahlen. Vor allem verliert das Salz in diesem Zustande ganz die Eigenschaft, induzierte Aktivität zu veranlassen. Berührung mit Wasser bringt den alten Zustand zurück. Thoroxyd verhält sich nach Rutherford ähnlich bezüglich der Emanation, die ja die induzierte Aktivität bedingt. Hier scheint auch der chemische Zustand von Einfluss zu sein, während die Becquerelstrahlung kaum dadurch berührt wird. (Beim Radium hat man bisher nicht den geringsten Unterschied der Aktivität der bisher geprüften Verbindungen finden können.) Aber da man noch nicht sicher weiss, ob das Thor selbst der Träger der Aktivität ist, so hat es hier ebenso wenig Zweck wie beim Uran und dem radioaktiven Blei, die vorläufigen Resultate anzuführen.

Die Wirkung der Becquerelstrahlung der stark radioaktiven Substanzen ist eine nicht unbeträchtliche; die photographische Platte wird in nächster Nähe im Moment geschwärzt, und Phosphorescenz macht sich vielfach sehr deutlich und selbst da schwach bemerkbar, wo sie kaum vermutet wird, z. B. am Wasser. Hierauf ist auch die Lichterscheinung zurückgeführt, welche das Auge wahrnimmt, wenn man ein Präparat demselben oder desen Umgebung nähert.

Von den chemischen Wirkungen sind am augenfälligsten (und auch zuerst beobachtet) die Färbungen, welche Glas, Flussspat, die Haloïdsalze der Alkalien und auch andere Alkalisalze annehmen; sie gleichen denjenigen, die Kathodenstrahlen hervorrufen. Die Färbung durchdringt aber die Substanz durch und durch, während sie sich bei den Kathodenstrahlen nur auf die Oberfläche beschränkt.

Ich habe gezeigt, dass durch die Einwirkung von Kalium- oder Natriumdampf auf die Haloïdsalze ähnliche, noch intensivere Färbungen erhalten werden. Sie sind zum Teil sehr lichtempfindlich und geben dabei photoelektrischen Strom. Goldstein, der Entdecker dieser Färbungen, ist auch hier zu interessanten Ergebnissen gekommen. Bei den sauerstoffhaltigen Salzen ist die Färbung von bestimmten minimalsten Verunreinigungen abhängig, die in Form einer festen Lösung im Sinne van't Hoffs vor-

handen sein muss, daher Glühen oder Schmelzen der Salze wichtig ist. Besonders intensiv und leicht (bereits nach $^1/_2$ Stunde Bestrahlung wahrnehmbar) färbt sich Kaliumsulfat mit Spuren Kaliumkarbonat, und zwar grün; mit Spuren Kaliumchlorid violett, ähnlich wie Chlorkalium selbst. Ganz reines Kaliumsulfat färbt sich gar nicht, thermoluminesciert aber viel intensiver (blau, bei Verunreinigung meistens orange). Die entstandene Färbung halte ich mit Elster und Geitel als bewirkt durch freie Metallionen in fester Lösung. Baryumplatincyanür verändert seine Farbe in Braun und wird weniger phosphorescierend, sowohl in Becquerelstrahlen, als auch in Kathodenstrahlen. Belichtung führt in den ursprünglichen Zustand zurück. Ich habe radiumhaltiges Baryumplatincyanür hergestellt, welches am deutlichsten diese Veränderung seiner optischen Eigenschaften zeigt. Da die Krystallform und der Wassergehalt derselbe bleibt, so muss man den erlangten starken, dem Pennin ähnlichen Dichroïsmus auf molekulare Verschiebungen zurückführen.

Gewöhnlicher Phosphor wird in roten übergeführt. Papier, Celluloïd u. s. w. wird braun und brüchig und zerfällt schliesslich vollkommen. In dieselbe Kategorie gehört wohl die physiologische Wirkung auf Haut und Pflanzenblatt. Die auf meinem Arm nach zweistündigem Auflegen einer Kapsel mit etwa 0,3 g Radiumbromid vor etwa 1 $^1/_2$ Jahren erhaltene Verbrennung markiert sich heute noch, und ist der Haarwuchs dauernd zerstört. Eine Einwirkung auf Bakterien findet durch die Strahlung nicht statt, vielleicht durch die Emanation. Dagegen wird die Keimfähigkeit von Samen beeinträchtigt. Mitunter bemerkt man starken Ozongeruch über kräftigen Radiumpräparaten, immer schwachen Bromgeruch beim Bromid, weniger deutlich Chlor beim Chlorid.

Die Becquerelstrahlung der radioaktiven Substanzen verbreitet sich geradlinig, aber diffus und wird, wenigstens teilweise, deutlich reflektiert oder aber in sekundäre Strahlen verwandelt. Dass die Strahlen nicht einheitlich sind, zeigt sich schon an den Absorptionserscheinungen. So entwerfen die durch Blei filtrierten Strahlen kein Schattenbild der Hand mehr auf den Schirm. Das Polonium sendet hauptsächlich relativ leicht absorbierbare und weniger durchdringende Strahlen aus.

Für die Erkenntnis der Becquerelstrahlen war das Wichtigste die von mir entdeckte Ablenkbarkeit durch den Magneten, die in demselben Sinne, wie bei den Kathodenstrahlen erfolgt. Ein Transport negativer Elektrizität konnte auch in der That hier von Curie nachgewiesen werden, desgleichen eine positive Ladung des Radiums selbst. Ein Teil der Strahlung ist nicht ablenkbar und verhält sich analog den Röntgenstrahlen; die ablenkbaren geben ein vollständiges Ablenkungsspektrum und sind um so mehr ablenkbar, als sie durchdringend sind. Rutherford und Dorn fanden dann auch die Beeinflussung im elektrischen Felde.

Der Luft wird eine erhöhte Leitfähigkeit erteilt, ebenso dem Selen und dielektrischen Flüssigkeiten. Funkenentladungen werden wie durch ultraviolettes Licht beeinflusst.

Die geschilderten Wirkungen können nur durch Abgabe von Energie vom radioaktiven Atom veranlasst werden. Ueber die Grösse der ausgestrahlten Energie weiss man zwar noch nichts, aber wenn dieselbe auch noch so gering ist, so kommt in Betracht, dass die Atommaschine dafür ununterbrochen läuft. Wird nun die potentielle Energie durch Aufspaltung des Atoms erzeugt? Dann muss die Substanz und mit ihr die Strahlung schliesslich ein Ende nehmen. Wenn nun auch innerhalb der bereits einige Jahre betragenden Beobachtungszeit am Radium nichts Derartiges beobachtet wurde, so kann man einwenden, dass der Prozess zu langsam verläuft, um dies zeitlich konstatieren zu können. Das Radium der Pechblende hat aber seit seiner Bildung im Schosse der Erde ebenfalls ununterbrochen dieselbe Energie ausgestrahlt und ist noch darin enthalten.

Man wird daher die anfängliche Curiesche Auffassung, wonach das radioaktive Atom nur ein Umwandler der Energie ist, noch nicht ganz abweisen können. Man könnte z. B. annehmen, dass die Energie der Wärme der Umgebung entnommen sei, wobei die Substanz eine niedere Temperatur annehmen müsste. Dagegen spricht freilich, dass weder Erhitzung, noch Einführung in die Temperatur der flüssigen Luft irgend welchen Einfluss auf die Strahlung des Radiums ausübt. Es könnten aber uns unbekannte Kräfte existieren, die zur Transformation in Becquerelstrahlen gelangen.

Einen Schritt weiter zur Lösung dieses Problems versprachen die jüngsten Arbeiten von Elster und Geitel, denen es gelang, ohne absichtliches Zuthun einer radioaktiven Substanz, also auf künstlichem Wege, Radioaktivität zu erzeugen.

Diese Forscher, deren Spezialgebiet seit vielen Jahren besonders die atmosphärische Elektrizität ist, gelangten bei ihren Beobachtungen der variablen Leitfähigkeit der Atmosphäre systematisch zu dem Ergebnisse. Man nahm schon längst als Ursache dieser Erscheinung den schwankenden Gehalt der Atmosphäre an Gasionen an. Bei starker Leitfähigkeit der Atmosphäre konnte sich dieselbe also ähnlich verhalten, als ob sie durch radioaktive Stoffe beeinflusst sei. Thatsächlich gelang es nach der Methode von Rutherford, einen Draht, der in der freien Luft isoliert aufgespannt war und mehrere Stunden mit dem negativen Pol eines Induktoriums oder einer Wasserinfluenzmaschine verbunden war, derart zu aktivieren, dass er nach seiner Abnahme noch stundenlang eine schwache Becquerelstrahlung zeigte. Die Aktivität haftet nur an der Oberfläche und lässt sich durch Abreiben mit einem Lederlappen sammeln, resp. konzentrieren, so dass Photographieen der Reibstreifen auf dem Lederlappen durch Aluminium hindurch erhalten werden konnten.

Die atmosphärische Luft hat also vermöge ihres Gehaltes an Gasionen die Eigenschaft, inducierte Aktivität hervorzurufen, und würde es denkbar sein, dass sie für die Entstehung der radioaktiven Stoffe verantwortlich gemacht werden könnte. Da aber die Entstehungsursache der Gasionen in der Atmosphäre nicht bekannt ist und womöglich gerade die radioaktiven Körper die Ursache ihrer Bildung sein könnten, so würde das Phänomen nur insofern sinen Schritt weiter bedeuten, als dann die Verbreitung der radioaktiven Stoffe eine viel grössere sein müsste, als angenommen wird.

Die Forschung wird nicht eher ruhen, bis die vielen Rätsel, welche uns die radioaktiven Substanzen aufgeben, gelöst worden sind.

Diskussion.

Vorsitzender: Ich danke im Namen der Gesellschaft für den interessanten Vortrag und eröffne die Besprechung.

Herr Goldschmidt-Essen: Ich möchte Andeutungen haben, in welcher Weise das Radium aus den Erzen abgeschieden wird.

Herr Giesel-Braunschweig: Es handelt sich hier um weiter nichts, als um die Abtrennung des Baryums. Die ist damit vollständig identisch.

Herr Goldschmidt-Essen: Es ist doch eine ziemliche Menge Radiumpräparat hergestellt worden. In welcher Weise geschieht das? Ist es ein rein chemischer Vorgang?

Herr Giesel-Braunschweig: Ja, durch fraktionierte Krystallisation. Die Salze (Chlorid oder Bromid) sind schwerer löslich als die des Baryums.

(Kleine Pause.)

Vorsitzender: Ich bitte Herrn Professor Wien, uns seinen Vortrag zu halten.

Herr Prof. Dr. **W. Wien**-Würzburg:

ÜBER POSITIVE ELEKTRONEN.

Meine Herren! Darf ich zunächst meiner Freude Ausdruck geben, dass es mir vergönnt ist, die Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie, früher Deutsche Elektrochemische Gesellschaft, im physikalischen Hörsaale begrüssen zu dürfen. Ich muss aber um Ihre Nachsicht bitten, denn unser Saal ist noch nicht ganz fertig, und es hat noch nicht so geklappt, wie es klappen sollte. An der Verdunkelung haben wir noch bis zum letzten Tage gearbeitet, und sie funktioniert noch nicht ganz so, wie zu erwarten war. Namentlich bitte ich zu entschuldigen, wenn der Rollladen noch so viel Geräusch macht, dass dabei eine Störung oder ein Nichtverstehen des Vortragenden eintritt.

Ich wende mich nun zu dem Thema meines Vortrages.

Ich habe das Thema gewählt über positive Elektronen. Der Name Elektron ist ja ganz neuen Datums, und man hat darunter zu ver-

stehen, wenigstens soweit es bis jetzt in der Litteratur allgemein üblich ist, im Gegensatz zu den Ionen diejenigen geladenen kleinen Teilchen, die nicht chemische Atome, beziehentlich chemische Moleküle sind. Zuerst ist der Name aufgekommen bei den Kathodenstrahlen, wo man zunächst entdeckte, dass eine Beziehung dieser Teilchen zu der chemischen Natur der Stoffe, aus denen sie stammten, nicht vorhanden war, dass es sich also um ganz neue Teilchen handelte, deren Grösse wahrscheinlich ganz anders sein wird, als bei den Molekülen oder Atomen selbst.

Nun kann man diese Beziehungen, auf die sich eigentlich die Definition und Bezeichnung Elektron erstreckt, gewinnen durch gewisse quantitative Messungen, die eine gewisse Analogie haben zu den Messungen in der Elektrolyse. Wenn ein Strom durch einen Elektrolyten geht, dann transportiert dieser Strom eine bestimmte Elektrizitätsmenge e und gleichzeitig eine bestimmte, materielle, wägbare Menge m, und ich kann nun ohne weiteres quantitativ bestimmen, wenn ich direkt nur mit der Wage arbeite und die Stärke des Stromes messe, wieviel Elektrizitätsmengen zu einer bestimmten transportierten Gewichtsmenge gehören, denn nach dem Faradayschen Gesetz der festen elektrolytischen Aktionen stehen ja diese Mengen bei gleicher Stromstärke im Verhältnis des chemischen Aequivalentgewichts. Ich kann also nun das Verhältnis dieser beiden bilden $\frac{e}{m}$ und bekomme dann eine bestimmte Zahl, wenn ich das m in Grammen und das e in absolutem elektrolytischem oder elektrostatischem Maasse messe. Nun zeigt die Elektrolyse, dass bei Wasserstoff hier die Zahl 10000 herauskommt, wenn man in absolutem Maasssystem misst. Dieselbe Grösse kann man auch für die Elektronen bestimmen, allerdings nicht in der Weise, wie das bei der Elektrolyse möglich ist, nämlich nicht durch die Messung des Stromes und der abgeschiedenen Gewichtsmenge, weil diese Ausführung nicht angängig ist, da ja das Faradaysche Gesetz überhaupt für diese Wirkungen nicht gilt, sondern man muss ganz andere Messmethoden anwenden, um dieselbe Zahl für die Elektronen zu bestimmen, und zuerst ist es für die Kathodenstrahlen eingeführt worden von dem Engländer Schuster, schon vor längerer Zeit, indem er die Spannung mass, welche gebraucht wurde, um ein Kathodenstrahl-Teilchen in einer Entladungsröhre zu beschleunigen, und anderseits auch die magnetische Ablenkung, welche dieses Teilchen erfuhr. Es hängt nämlich die magnetische Ablenkung, welche ein bewegtes Teilchen erfährt, ab von der Geschwindigkeit des Teilchens und von dem Verhältnis: Ladung zu Masse. Je grösser dieses Verhältnis Ladung zu Masse ist, um so mehr wird das Teilchen abgelenkt, und anderseits, je grösser die Geschwindigkeit ist, um so weniger wird das Teilchen abgelenkt. Es hängt also die magnetische Ablenkung von diesen beiden Grössen ab. Aus der magnetischen Ablenkung allein kann man also die beiden Grössen noch nicht bestimmen.

Die zweite Beobachtung war zunächst die Bestimmung des Feldes, welches dem Teilchen die Beschleunigung erteilt hatte, und man bekommt daraus unmittelbar auch wieder eine Beziehung zwischen der Grösse $\frac{e}{m}$ und der Geschwindigkeit, und es ist die Geschwindigkeit um so grösser, je grösser das Verhältnis $\frac{e}{m}$ ist. Aus den beiden Messungen kann man dann sowohl die Geschwindigkeit als auch das Grössenverhältnis $\frac{e}{m}$, Elektrizitätsmenge zur transportierten Masse, bestimmen, und nun fand sich gleich bei den Kathodenstrahlen eine Zahl von ganz anderer Grösse. Denn während wir beim Wasserstoff die Zahlen 10000 fanden, ergab sich bei den Kathodenstrahlen rund die Zahl $2 \cdot 10^{-7}$. Also die Elektrizitätsmenge ist entweder bei diesen Kathodenstrahlenteilchen rund 1000 mal so gross als bei den Wasserstoffionen, oder es ist die Masse 1000 mal so klein. Darüber sagt der Versuch nichts aus, und man ist geneigt, das letztere anzunehmen, dass die Ladungen konstant bleiben und dafür das Teilchen eine um so kleinere Masse hat.

Nun sind ja durch die Versuche von Kaufmann, die Herr Dr. Giesel vorhin erwähnte, auch für die Becquerel-Strahlen ähnliche Beziehungen aufgefunden. Es hat sich gezeigt, dass ein Teil der Becquerel-Strahlen ebenfalls offenbar aus Kathodenstrahlen besteht, infolgedessen sich da dieselbe Zahl für das Verhältnis $\frac{e}{m}$ ergiebt, wie hier für die Kathodenstrahlen.

Ganz anders liegt nun die Sache, wenn man sich umsieht nach dem positiven Teil der Elektrizität, welcher bei dem Elektrizitätstransport durch ein verdünntes Gas eintritt. Ich habe schon vor einigen Jahren nachgewiesen, dass eine bestimmte Analogie zwischen der gewöhnlichen Elektrolyse und dem Durchgang der Entladung durch ein verdünntes Gas stattfindet, indem auch hier die Elektrizitäten nach verschiedenen Richtungen mit verschiedener Geschwindigkeit wandern, und zwar wandern die negativen von der Kathode fort nach der Anode zu, und umgekehrt, die positiven wandern auf die Kathode zu. Der Unterschied ist nur der, dass bei Entladung in verdünntem Gas überhaupt keine Abscheidung an den Elektroden stattfindet, wie das bei der Elektrolyse der Fall ist, sondern es können unter Umständen diese Produkte durch die Kathode durchgehen und ihren Weg hinter der Kathode fortsetzen. Auf diese Weise ist die Möglichkeit gegeben, den positiven Teil der Entladung zu beobachten. Während die Kathodenstrahlen in der Richtung von der Kathode fortgehen, gehen die positiven Teile auf die Kathode K (Fig. 179) zu, gerade wie bei den Elektrolyten. Aber sie enden nicht an der Kathode, sondern sie gehen, wenn die Kathode durchlöchert ist, durch sie hindurch, und man ist nun im stande, auf der anderen Seite der Kathode sie denselben Messungen zu unterziehen, denen man die Kathodenstrahlen auf der anderen Seite unterwirft, und man findet dann auch wieder dasselbe Verhältnis $\frac{e}{m}$.

Fig. 179.

Man kann nun, anstatt dass man die Spannung misst, auch die elektrostatische Ablenkung messen. Das ist eine Grösse, die für die Spannungsmessung eintreten kann und anderseits auch geeignet ist, die Spannungsmessung zu kontrollieren. Zu dem Zwecke muss man die Teilchen hindurch gehen lassen zwischen zwei Kondensatorenplatten *aa* (Fig. 179), die auf ein gewisses Potential geladen werden, und dann wird eine Ablenkung stattfinden in der Weise, dass die positive Elektrode diese Strahlen abstösst, die negative anzieht, und aus der Grösse dieser Ablenkung in Verbindung mit dem Spannungsunterschied zwischen den beiden Kondensatoren ergiebt sich dann auch wieder dasselbe, was sich aus der Spannung ergiebt, durch welche die Teilchen beschleunigt sind.

Ich habe nun diese Messungen für die positiven Teilchen in den letzten Jahren möglichst weitgehend zu verfolgen gesucht, und ich bin da zu sehr grossen Unterschieden in Bezug auf das Verhalten der positiven Teilchen gegenüber denen der Kathodenstrahlen gekommen. Ich habe verschiedene Methoden der Messung angewendet, die ich hier nicht alle erwähnen will. Am besten eignet sich dafür dieselbe Messmethode, deren sich Kaufmann bedient, um die Becquerelstrahlen zu bestimmen. Wenn man nämlich diese Strahlen, die hier hinten hinaustreten, sowohl der magnetischen als auch der elektrostatischen Ablenkung gleichzeitig unterwirft, und zwar so, dass die beiden Ablenkungen senkrecht gegeneinander erfolgen, dann wird also in der einen Richtung die Ablenkung durch das magnetische Feld erfolgen, und senkrecht dazu lässt man die Ablenkung durch das elektrische Feld erfolgen, und dann wird die durch die Strahlung auf der gegenüberliegenden Glaswand hervorgerufene Fluorescenz auseinander gezogen. Sie wird in eine gerade Linie auseinander gezogen, wenn hier ein variables Verhältnis von Masse zu Ladung und konstante Geschwindigkeit vorhanden ist. Das lässt sich leicht durch Rechnung zeigen, dass eine geradlinige Ablenkung eine Konstanz der Geschwindigkeit dieser Teilchen voraussetzt. Nun zeigt sich aber die grosse Abweichung, welche von den Kathodenstrahlen, von den negativen Elektronen hier vorhanden ist. Nämlich, wenn man dieselbe Messmethode auf die Kathodenstrahlen anwendet, dann wird, wenn man eine konstante Spannung zur Beschleunigung anwendet, der Fluorescenzfleck, an dem man die Kathodenstrahlen erkennt, einfach an die Seite gehen. Wenn man einen punktförmigen Fluorescenzfleck hat, dann geht er einfach als ein punktförmiger Fleck in einer bestimmten Richtung weiter, und man hat auf der einen Seite die magnetische, auf der anderen Seite die elektrostatische Ablenkung und kann

daraus Geschwindigkeit und Verhältnis von Masse zur Ladung bestimmen. Bei positiven Elektronen ist das aber ganz anders. Da bekommt man einen verwaschenen Streifen, der ganz kontinuierlich ist. Es bleibt immer ein Teil der Strahlen unabgelenkt, und dann geht hier ein ganz verwaschener Streifen von Fluorescenz auf die Seite. Man benutzt hier auch die Fluorescenz des Glases, die allerdings viel schwächer ist, als bei den Kathodenstrahlen. Daraus, dass die Strahlen in verschiedenem Grade abgelenkt werden, folgt zunächst, dass wir es hier zu thun haben entweder mit Strahlen sehr verschiedener Geschwindigkeit, oder mit Strahlen mit verschiedenem Verhältnis von Masse zur Ladung.

Wenn man die magnetische und elektrostatische Ablenkung kombiniert, kann man Geschwindigkeit und das Verhältnis von Masse zur Ladung vollständig trennen, und ich sagte vorhin, wenn der Streifen geradlinig verläuft, dann folgt, dass die Geschwindigkeit konstant ist, und das Verhältnis von Masse zur Ladung verschieden, und so ist es in der That bei den meisten Fällen. Es ist die Geschwindigkeit der Teilchen wenig voneinander verschieden. Es zeigen sich allerdings kleine Unterschiede, die sind aber unbeträchtlich, während das Verhältnis von Masse zu Ladung sehr variiert. Also wir haben bei diesen positiven Elektronen einen ganz anderen Verlauf als bei den Kathodenstrahlen. Während sich hier eine bestimmte Zahl ergiebt, wie auch verschiedene Messmethoden bei verschiedenen Spannungen und bei ganz verschiedenen Gasen immer dieselbe Zahl ergeben, bekommt man hier, auch wenn man das reinste Gas anwendet, bei konstanter Spannung immer einen ausserordentlich verschiedenen Wert für diese Zahl, und zwar ergiebt sich für die Teile, die fast gar nicht abgelenkt werden, eine ausserordentlich kleine Elektrizitätsmenge, während diejenigen, die immer weiter abgelenkt werden, eine entsprechend grössere Elektrizitätsmenge besitzen.

Nun kann man die Grenze finden, denn es geht die Ablenkung bis zu einer bestimmten Stelle, die allerdings etwas verwaschen ist, sich aber doch beobachten lässt, und für diese Stelle ist das Verhältnis von Masse zur Ladung ungefähr das gleiche, wie beim Wasserstoff.

Nun habe ich diese Erscheinungen am besten beobachtet mit reiner Wasserstoff-Füllung. Da ergeben sich also diese Zahlen mit ziemlicher Sicherheit. Aber ich fand dieselben Zahlen auch wieder, wenn ich mit anderen Gasen arbeitete und mir möglichste Mühe gab, den Wasserstoff zu beseitigen. Also wenn ich z. B. mit Sauerstoff arbeitete, oder mit Luft, oder mit Kohlensäure — ich bekam für die Grenze immer wieder dieselben Zahlen, ungefähr wenigstens. Nun, wenn man im Wasserstoff für die Grenzzahlen einen derartigen Wert findet, dann würde man sich die Hypothese machen, es wären überhaupt die Wasserstoffionen selbst, welche hier mit der positiven Elektrizität nach der anderen Seite gehen, als die Kathodenstrahlen. Man könnte sich dann also denken, es würde einfach in dem Gase eine Zerlegung eintreten, es würden die Kathodenstrahlen nach der einen Seite von den Gasen losgelöst; es bleibt dann das positiv geladene Gas übrig, und das geht nach der anderen Seite. Nun aber, da man diese Zahl auch im Sauerstoff immer findet, weiss ich doch nicht, ob es zulässig ist, in der Weise zu schliessen. Es wäre ja allerdings möglich, dass es nicht gelingt, den Wasserstoff vollständig zu entfernen. Ich habe mir allerdings alle mögliche Mühe gegeben, das zu thun. Ich habe schliesslich die Gefässe monatelang evakuiert und erhitzt, um alle Spuren von Wasser zu beseitigen, und also allen Wasserdampf von vornherein fernzuhalten. Es zeigt sich dann, dass durch Wochen hindurch die Pumpe keine Spur eines Gasbläschens aus dem Rohr hinausbefördert. Aber schliesslich, ob nicht doch Spuren von Wasserstoff auf irgend eine Weise während der Entladung hier hereinkommen, dafür lässt sich sehr schwer garantieren.

Nun kann man aber noch eine Messung durchführen, welche einen weiteren Einblick in den Mechanismus der ganzen Sache giebt. Wenn ich gleichzeitig die Messung der elektrostatischen Spannungen ausführe, also der Spannungen, von denen das Teilchen beschleunigt wird, wenn ich ein Rohr von der Form (Fig. 179) nehme und hier eine Elektrode A habe, hier eine durchlöcherte Kathode K, dann hier einen Kondensator aa, durch den die Strahlen hindurchgehen, und nun hier die Fluorescenz auf dem Glase beobachte, dann kann ich einerseits messen, wie

gross die Spannung zwischen Kathode und Anode ist, d. h. wie gross die elektrische Kraft ist, welche das Teilchen in Bewegung setzt, und anderseits kann ich hier die Ablenkung messen, und diese beiden Gruppen sind, wie ich schon sagte, in derselben Weise von der Grösse $\frac{e}{m}$ und von der Geschwindigkeit abhängig. Dieselben können also miteinander verglichen werden. Wenn hier eine verschiedene Spannung herrscht, so muss, wenn diese Spannung sich allen Teilchen gleichzeitig mitteilt, hier auch ein ganz konstanter Wert der elektrostatischen Ablenkung herauskommen, ganz unabhängig von dem Werte von Masse und Ladung. Wenn ich also ganz verschiedene Elektronen hätte, und würden diese verschiedenen Elektronen von derselben Kraft beschleunigt, dann müssten sie alle doch elektrostatisch in gleicher Weise abgelenkt werden, weil eben die beiden Kräfte sich vollständig ergänzen. Ein Elektron, welches grössere Elektrizitätsmengen hat, wird hier stärker beschleunigt, das wird aber auch in derselben Weise nachher hier stärker abgelenkt. Nun zeigt sich aber, dass diese gleichmässige Ablenkung bei diesen positiven Elektronen durchaus nicht eintritt, sondern dass auch hier immer ein verwaschener Streifen ist. Es zeigt sich, dass auch hier ein neutrales Bündel von Strahlen gar nicht abgelenkt wird und dann sich ein Streifen bildet, der auch wieder eine bestimmte Grenze hat, und ferner zeigt sich, dass dies Ende des Streifens quantitativ übereinstimmt mit der Spannung, die man zwischen Anode und Kathode beobachtet. Alle anderen haben eine kleinere Ablenkung, als ihrer Spannung entspricht, d. h. sie müssen das Verhältnis von Masse zu Ladung auf ihrem Wege verändert haben, denn eine kleine Ablenkung hinter der Kathode würde einer grösseren Spannung entsprechen, als zwischen Anode und Kathode herrscht, und die ist ja gar nicht vorhanden, zwischen Kathode und Anode ist das überhaupt die Maximalspannung, die der elektrische Apparat liefert. Eine grössere Spannung steht überhaupt gar nicht zur Verfügung, und deshalb kann eine grössere Spannung auch gar nicht auf irgend ein Teilchen eingewirkt haben — ein kleinere Spannung könnte — das könnte man sich ja sehr leicht denken, dass ein Teil der Elektronen nicht von der ganzen Spannung beschleunigt würde, die müssten dann aber mehr abgelenkt werden, als dieser Grenze entspricht. Dass aber die meisten weniger abgelenkt wurden, das lässt sich nur so erklären, dass die Teilchen auf ihrem Wege selbst das Verhältnis von Masse zur Ladung geändert haben, und zwar in dem Sinne geändert, dass entweder die Masse grösser oder die Elektrizitätsmenge kleiner wird. Nun ist die Sache ja nicht so ganz unplausibel. Man kann sich ja denken, dass diese Elektronen ihre Masse wahrscheinlich nicht ändern werden, aber sie werden möglicherweise sich neutralisieren durch die Aufnahme von negativen Elektronen, sie werden also auf diesem Wege negative Elektronen anziehen und diese zum Teil aufnehmen, und dann wird natürlich diese positive Ladung entsprechend verkleinert erscheinen.

Man kann also mit Sicherheit aus diesen quantitativen Messungen schliessen, dass im Gegensatz zu den negativen Elektronen bei diesen positiven eine ausserordentliche Verschiedenheit des Verhältnisses von Masse zu Ladung vorhanden ist, dass man zunächst aber nicht mit Sicherheit sagen kann, ob es die Gasionen selber sind, oder ob diese Uebereinstimmung mit dem Wasserstoff ein reiner Zufall ist, und man kann ferner mit Sicherheit sagen, dass diese positiven Elektronen das Verhältnis Masse zu Ladung nicht, wie die Kathodenstrahlen, unverändert auf ihrer Bahn beibehalten, sondern wahrscheinlich durch Neutralisation diese Ladung allmählich teilweise verkleinern werden, und dass nur ein Teil, derjenige, der hier der grössten Ablenkung entspricht, das Verhältnis Masse zu Ladung unverändert beibehält.

Nun zeigt sich aber bei diesen positiven Strahlen aber noch manches andere, welches darauf hindeutet, dass chemische Einflüsse doch noch hinzukommen. Es zeigt sich z. B., dass, wenn man diese positiven Elektronen in verschiedenen Gasen erzeugt, dann die Fluorescenz auf demselben Glase in verschiedener Farbe erscheint. Es ist nämlich die Fluorescenz bei diesen positiven Elektronen etwas verschieden. Sie ist zunächst gegenüber den Kathodenstrahlen schwächer. Sie ist dann aber auch in der Farbe insofern unterschieden, als diese Strahlen, welche wenig abgelenkt werden, welche central bleiben, eine andere Farbe haben, als die, welche sich elektrisch und magnetisch stark ablenken lassen.

Die letzteren zeigen eine mehr grünliche, der Kathodenstrahlung ähnliche Fluorescenz, während die anderen abhängig sind von der Natur des Gases, in dem der ganze Vorgang entstanden ist. Es zeigt sich, dass man beim Wasserstoff, wenn wir eine Röhre sehr lange mit Wasserstoff behandeln, dann schliesslich grüne Fluorescenz auf dem Glase bekommt. Dagegen bekommt man eine braune Fluorescenz fast ohne irgend ein grünes Licht, wenn man den ganzen Vorgang sich in verdünntem Sauerstoff abspielen lässt, und eine noch anders gefärbte Fluorescenz, die mehr lachsrot aussieht, wenn man den ganzen Vorgang in Quecksilberdampf sich abspielen lässt, also die Röhren so weit evakuiert, dass alle Gase entfernt sind, und nun den Quecksilberdampf als den einzigen Träger der Entladung benutzt. Bei der Luft zeigt sich dann auch eine vom Wasserstoff sehr deutlich verschiedene, aber auch von der Farbe des Sauerstoffs noch merkbar unterschiedene Fluorescenz.

Nun also, dieses Verhalten deutet ja darauf hin, dass diese positiven Elektronen möglicherweise abhängen von dem Gase selbst. Also es würde ja das mit der Hypothese wohl in Einklang zu bringen sein, dass es die Gasionen selbst sind; aber es ist kein notwendiger Schluss, denn es könnte sein, dass diese positiven Elektronen in verschiedenen Gasen eine verschiedene Absorption erlitten. Das ist ja nun insofern nicht ganz wahrscheinlich, als es sich da um ausserordentlich geringe Gasdrucke handelt, und man diese Verschiedenheiten auch bei den geringsten Drucken, bei denen man überhaupt arbeiten kann, noch beobachtet. Und schliesslich wäre noch möglich, dass diese Fluorescenzfarben in einem chemischen Vorgange am Glase beständen, und dass diese chemischen Vorgänge, die sich dann unter dem Einfluss der positiven Elektronen abspielen, möglicherweise noch abhängig sind von dem Gasrest, der in der Röhre vorhanden ist, und es könnte sein, dass dieser chemische Vorgang, dessen Natur ganz hypothetisch bleibt, abhängig wäre von dem Vorhandensein einer Spur Sauerstoff, in derselben Weise, als wenn eine Spur Wasserstoff vorhanden wäre. Das sind Fragen, die noch offen bleiben.

Dann habe ich schliesslich noch eine eigentümliche Beobachtung bei diesen positiven Elektronen gemacht: dass sie eine sehr helle Fluorescenz ursprünglich bei dem Auffallen auf Metalloxyde zeigen, aber nicht bei allen Metalloxyden, sondern ich habe es bisher nur gefunden bei den Oxyden von Aluminium, Magnesium und Zink, ich habe versucht, gefällte Metalloxyde derselben Art mir von Kahlbaum schicken zu lassen, die wasserfrei sein sollten, es aber schliesslich nicht waren, und diese zeigten diese Fluorescenz überhaupt nicht, sondern nur, wenn ich ein Stück Metall in der Flamme oxydierte, dann zeigt sich eine teilweise sehr lebhafte Fluorescenz.

Herr Kollege Tafel war nun so freundlich, mir Zinkoxyd zur Verfügung zu stellen, das er selbst oxydiert hat, und bei dem zeigte sich eine ausserordentlich lebhafte, grüne Fluorescenz, die nicht sehr verschieden ist von der Fluorescenz, welche von der Kathodenstrahlung erregt wird, und auch deren Intensität nicht sehr weit hinter jener zurückbleibt. Hierbei ist aber das Eigentümliche, dass diese Fluorescenzwirkung ausserordentlich stark abklingt; sie lässt in ganz kurzer Zeit, in wenigen Minuten schon, nach, und es zeigt sich immer eine Entwicklung von Gas dabei. Das Gas, welches entweicht, ist nach den Spektralanalysen, welche ich gemacht habe, Sauerstoff; es wäre aber möglich, dass auch andere Gase sich dabei entfernen, das kann ich noch nicht mit Sicherheit sagen. Das Abklingen erfolgt gleichzeitig mit einer Veränderung der Oberfläche. Es wird also das Zinkoxyd gelb und bleibt nachher gelb. Was dabei alles passieren kann, ist ja schwer zu sagen. Ich selbst muss gestehen, dass ich mich da auf einem nicht ganz sicheren Boden fühle. Mir ist die Sache zu chemisch, und ich würde mich freuen, wenn ich diesen Teil der Arbeit in chemische Hände niederlegen könnte.

Ich habe die Versuche nicht zeigen können, weil die ganzen Leuchtstoffe zu schwach sind, als dass ich sie für ein ganzes Auditorium sichtbar machen könnte. Denjenigen Herren, die ein spezielles Interesse dafür haben, bin ich gern bereit, einen Teil der Erscheinungen wenigstens zu zeigen. (Beifall.)

Diskussion.

Vorsitzender: Ich wiederhole den Dank der Versammlung für den interessanten Vortrag und frage, ob jemand das Wort dazu wünscht?

Herr W. Hittorf-Münster: Gestatten Sie dem ältesten Mitgliede der heutigen Versammlung eine Bemerkung, die ich machen kann, eben weil ich das Alter erreicht habe. Ich bin nämlich bei den Anfängen dieser Sache gegenwärtig gewesen und habe die Schwierigkeiten kennen gelernt, die darin bestehen, ein Rohr vollständig wasserfrei zu machen. Die empfindlichen spektroskopischen Versuche gehen dahin, dass man noch durch das Spektrum Spuren von Wasserstoff in einer mit möglichster Sorgfalt evakuierten Röhre findet. Nun ist durch die Arbeit von Warburg festgestellt, dass das Glas eine sehr ungünstige Substanz in hygroskopischer Hinsicht ist. Die Alkalien, die zur Zusammensetzung des Glases wesentlich gehören, sind die Ursache, dass die Oberfläche des Glases immer hygroskopisch ist. Zu meiner grossen Freude habe ich in der gestrigen Versammlung durch unser Mitglied Herrn Heraeus jene Röhren, durchsichtig wie das Glas, von reiner Kieselsäure gesehen, und ich glaube, dass für diese Arbeit es sehr wesentlich ist, dass wir aus dieser Kieselsäuremasse solche Röhrchen ebenfalls herstellen lassen. Die Schwierigkeiten, Platin oder irgend ein noch schwerer flüssiges Metall einzuschmelzen, würden sich wohl in der Praxis überwinden lassen. Wenn wir diese Röhren bekommen, so haben wir jene Oberfläche nicht mehr so zu fürchten, denn ich glaube nicht, dass diese Quarzröhren jenes hartnäckige Festhalten des Wassers zeigen werden. Es muss natürlich erst durch die Erfahrung diese Vermutung bestätigt werden.

Das ist das, worauf ich bei dieser Gelegenheit aufmerksam machen wollte. Ich werde nicht in der Lage sein, solche Röhren zu benutzen, aber die Herren, die über bessere Mittel verfügen, werden gewiss, wenn sie diese Röhrchen haben, sie sehr vorteilhaft gebrauchen, und wir wollen Herrn Dr. Heraeus bitten, dass er in seinen Arbeiten fortfahre, um dieses Ziel zu erreichen. (Beifall.)

Herr Abegg-Breslau: Ich darf vielleicht auf die sehr interessanten Untersuchungen von Brereton Baker aufmerksam machen, der nachgewiesen hat, dass die absolute Trockenheit, die z. B. bedingt, dass Chlorammonium nicht mehr dissociiert, und Kalomel auch nicht mehr in seine Bestandteile zerfällt, wie durch die Dampfdichte festgestellt ist, dass diese Trockenheit unter ganz ausserordentlichen Schwierigkeiten nur zu erreichen ist, und dazu speziell, soviel ich mich erinnere, ein besonders gereinigtes und behandeltes Phosphorpentoxyd gehört, das noch gar kein Wasser absorbiert hat, um so weit zu kommen.

Herr Dr. **Alfred Coehn**-Göttingen:

ÜBER ELEKTROLYTISCHE DARSTELLUNG NEUER LEGIERUNGEN.

Die Thatsache, dass es möglich ist, wasserzersetzende Metalle aus wässerigen, sauer reagierenden Lösungen elektrolytisch abzuscheiden, hat ihre Deutung gefunden durch die Feststellung, dass es zur Entwicklung gasförmigen Wasserstoffs an diesen Metallen einer Ueberspannung bedarf. Man gelangt auf diese Weise bis zum Zink. Metalle von noch höherer Lösungstension, insbesondere alle Leichtmetalle, hat man aus wässerigen Lösungen in wägbaren Mengen nur in dem einen Falle abscheiden können, wenn man ihnen die Möglichkeit einer Vereinigung mit Quecksilber bot.

Wie im Verhalten seiner Salzlösungen, so erweist sich auch hier den Alkalimetallen analog das Ammonium-Radikal, das ebenfalls am Quecksilber aus wässeriger Lösung abscheidbar ist. Gegen die metallische Natur des NH_4 im Amalgam sprach der von Landolt ausgeführte Versuch, dass das Ammoniumamalgam nicht wie die anderen Alkaliamalgame Kupfer, Silber u. s. w. aus ihren Lösungen reduzierte. Die Potentialmessungen von Le Blanc[1]) einerseits und Messungen der Zersetzungs-Spannung von NH_4-Salzen[2]) anderseits sprachen aber dafür, dass das zur Reduktion edlerer Metalle erforder-

1) Le Blanc, Zeitschr. f. phys. Chem. **5**, 467, 1890.

2) Coehn und Dannenberg, Zeitschr. f. phys. Chem. **38**, 609, 1901.

liche Potential im NH_4-Amalgam vorhanden sein musste. Ich konnte denn auch vor einiger Zeit zeigen, dass, wenn man nur durch tiefe Temperatur die rasche Zersetzung des NH_4-Amalgams verhindert, es möglich ist, durch NH_4-Amalgam Silber, Kupfer, ja auch Cadmium und endlich sogar Zink zu reduzieren. Die Stellung des NH_4 in der Spannungsreihe der Metalle kann nun — ausser durch die genannten Messungen — noch ersehen werden aus der Untersuchung, durch welche andere Amalgame das NH_4-Amalgam sich eben noch erzeugen lässt. Es zeigte sich, dass *K*-, *Na*-, *Li*-, *Sr*-Amalgam beim Einbringen in NH_4Cl-Lösung das an der Volumvergrösserung sofort leicht kenntliche NH_4-Amalgam erzeugten. Nicht mehr war das der Fall bei *Ba*- und *Mg*-Amalgam. Umgekehrt zeigte sich, dass — bei genügend tiefer Temperatur — durch NH_4-Amalgam *Ba*-Amalgam sich erzeugen lässt.

Ist nun das Quecksilber das einzige Metall, welches — als Kathode verwandt — die Abscheidung des Ammoniums und der andern Metalle von hoher Lösungstension ermöglicht? Liegt der Grund dafür nur in dem die Diffusion in das Innere erleichternden flüssigen Zustande des Quecksilbers, so war zu erwarten, dass z. B. das bei 65° schmelzende Woodsche Metall ebenfalls die Abscheidung ermöglicht. Freilich war dabei erst noch zu untersuchen, ob bei den Temperaturen, bei welchen das Woodsche Metall flüssig ist, sich auch noch am Quecksilber des NH_4-Amalgam bildete. Das musste sehr zweifelhaft sein, da ja schon bei Zimmertemperatur das Amalgam so unbeständig war, dass sich keine Reduktionswirkungen konstatieren liessen.

Es ist einigermaassen überraschend, dass man die NH_4-Amalgambildung selbst noch in kochender Chlorammoniumlösung gut erkennt. Es findet dabei eine Art von Periodicität zwischen Aufschwellen und Zusammensinken statt, indem die Anreicherung bis zu einer bestimmten Konzentration stattfindet, dann durch den Zerfall Stromunterbrechung erfolgt, bis wieder die metallische Leitung beginnt (Demonstration).

Setzt man an die Stelle der Quecksilberkathode eine solche aus Woodschem Metall bei gleicher Temperatur, so ist leicht festzustellen, dass keine NH_4-Legierung sich bildet (Demonstration). Wir haben es hier also nicht mit einer Eigenschaft des flüssigen Zustandes, sondern mit einer spezifischen Eigentümlichkeit des Quecksilbers zu thun.

Bezieht sich nun diese Eigentümlichkeit des Quecksilbers nur auf das Ammonium oder auch auf andere Alkalimetalle? Stellte man den eben mit Chlorammonium beschriebenen Versuch z. B. mit Chlornatrium an, so zeigte sich ebenfalls, dass zwar am Quecksilber bei hoher Temperatur sich eine Natriumlegierung bildete, am geschmolzenen Woodschen Metall aber nicht. Das tritt leicht ersichtlich darin zu Tage, dass bei Stromschluss am Woodschen Metall sofort Wasserstoff-Entwicklung einsetzt, was am Quecksilber infolge der Natrium-Amalgambildung nicht der Fall ist.

Wenn es aber nicht der flüssige Zustand des Quecksilbers ist, welcher es zur Vereinigung mit den Alkalimetallen befähigt, so ist weiter zu untersuchen, ob nicht feste Metalle auch diese Eigentümlichkeit haben. Man wird, um aus wässerigen Lösungen Legierungen von Leichtmetallen mit festen Schwermetallen zu erhalten, die Versuche nicht so anstellen dürfen, dass man die festen Metalle als Kathoden anwendet, sondern man wird versuchen, beide Metalle zugleich aus der Lösung auszufällen, was im Prinzip nicht wesentlich verschieden ist.

Ich bemerke, dass ich dabei immer von der Abscheidung wägbarer Mengen spreche. Die Herren Bredig und Haber haben in einer interessanten Arbeit[1]) Versuche über Kathodenzerstäubung angestellt und haben zur Deutung der gefundenen Thatsachen die Annahme einer intermediären Bildung, z. B. von Bleikalium gemacht. Die folgenden Versuche sagen für oder gegen eine solche intermediäre Bildung von Legierungen nichts aus.

Die Versuche wurden gemeinsam mit Herrn stud. Alexander Siemens ausgeführt. Aus unseren Versuchsreihen, über welche ausführlich berichtet werden wird, möchte ich Ergebnisse hervorheben, welche wir bei der Abscheidung von Magnesium aus wässerigen Lösungen erhalten haben. Man findet Angaben, dass die elektrolytische Abscheidung von Eisen und besonders Nickel verbessert werden kann, wenn

1) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **31**, 3, 2741 (1898).

man Magnesiumsalze in die Lösung bringt. Es finden sich dabei zum Teil recht merkwürdige Vermutungen über den Grund. Man scheint aber nicht versucht zu haben, ob das niedergeschlagene Nickel Magesium enthielt. Das war aus dem Grunde auch nicht wahrscheinlich, weil die geschmolzenen Metalle sich nicht in nachweisbaren Mengen gegenseitig lösen [1]). Wir haben aber gefunden, dass sich Magnesium in beträchtlicher Menge mit Nickel aus wässeriger Lösung abscheiden lässt.

Solche Abscheidbarkeit kann nicht möglich sein, wenn die beiden Metalle nebeneinander ausfallen; es muss ein depolarisierender Vorgang stattfinden, sei es, dass sich eine bestimmte Verbindung beider Metalle oder dass sich eine feste Lösung bildet. Derartige Vorgänge aber lassen sich mit Sicherheit durch die Verfolgung der Zersetzungskurven nachweisen.

Beim Nickel finden wir in der Kurve zuerst das Auftreten von Wasserstoff deutlich ausgeprägt, sodann das von Metall. Zusatz eines anderen Metallsalzes, Aluminiumsulfat oder Magnesiumsulfat, bewirkt eine Veränderung des Bildes. Und zwar ist die Aenderung im ersten Falle, bei welchem keine Legierung auftritt, völlig verschieden von dem zweiten. Dort erkennt man die Ausbildung eines Uebergangswiderstandes infolge der Entstehung von Hydroxyd, hier dagegen die fortgesetzte metallische Leitung mit dem neuen Zersetzungspunkt für die Legierung. Wenn wir bei der Untersuchung eines solchen Gemisches von Metallsalzen ein derartiges Kurvenbild gefunden hatten, welches die Bildung einer Legierung andeutete, so wurde versucht, die Legierung selbst darzustellen.

Wir untersuchten den Prozentgehalt an Leichtmetall in seiner Abhängigkeit von Stromdichte, Temperatur und Konzentration. Beispielsweise ergaben Lösungen, die für $MgSO_4$ vierfach normal waren und in welchen der Gehalt an Nickelsulfat geändert wurde:

$MgSO_4$	$NiSO_4$	% Mg in der Legierung
4 n.	2 n.	0,32
„	1 „	1,31
„	0,5 n.	2,12

Bei noch weiterer Herabsetzung der Konzentration von Nickelsulfat, fiel das Metall nicht mehr kompakt aus.

Sehr ausgeprägt zeigte sich der Einfluss der Temperatur:

$MgSO_4$	$NiSO_4$	Temp.	% Mg in der Legierung
3 n.	3 n.	90°	0,30
„	„	26°	3,44

Durch geeignete Kombination der günstigsten Bedingungen gelang es uns, bis zu Legierungen von annähernd 10% Magnesium zu gelangen.

Die Nickelmagnesium-Legierungen verhalten sich bei der elektrolytischen Abscheidung wesentlich anders als reines Nickel. Dieses blättert, bei gewöhnlicher Temperatur abgeschieden [1]), schon bei geringer Stärke von der Unterlage ab, was bei der Legierung nicht der Fall ist. Ich lege Eisenblech und polierte Kupferbleche vor, von welchen unter sonst völlig gleichen Bedingungen je eines mit reinem Nickel, das andere mit der Magnesium-Nickel-Legierung überzogen ist. Nur die letzteren zeigen einen zusammenhängenden festhaftenden Niederschlag.

In der angegebenen Art sind wir beschäftigt, die Möglichkeit zur Abscheidung von Legierungen anderer Leichtmetalle mit Schwermetallen zu untersuchen. Das Prinzip der Methode besteht, wie ich zusammenfassend wiederholen möchte, darin, dass von den einzelnen Metallsalzen und von den Gemischen die kathodischen Entladungs-Spannungen bestimmt werden, und dass aus den erhaltenen Kurven auf den Eintritt oder das Ausbleiben eines depolarisierenden Vorganges geschlossen wird.

1) Vergl. Borchers, Elektrometallurgie 30.

1) Vergl. Foerster, diese Zeitschr. **4**, 160, 1897.

Diskussion.

Herr Foerster-Dresden: Ich möchte mir an den Herrn Vortragenden die Frage erlauben, ob Versuche gemacht worden sind, etwas dickere Schichten dieser Legierungen niederzuschlagen, und ob die übereinander sich ablagernden Schichten gleiche oder verschiedene Zusammensetzung haben.

Herr Coehn-Göttingen: Dickere Schichten abzuscheiden, dazu sind wir nicht gelangt. Diese Schicht (Demonstration), die sich von der Unterlage abziehen liess, hat eine immerhin ziemlich beträchtliche Dicke. Ob die sich übereinander lagernden Schichten andere Zusammensetzung haben, diese Frage haben wir uns auch ge-

stellt, sind aber noch nicht zur Beantwortung gekommen.

Herr Foerster-Dresden: Es wäre nämlich die Frage sehr interessant, ob das auf diese Weise abgeschiedene Nickel nach einiger Zeit nicht doch abblättert.

Herr Coehn-Göttingen: Nein, das kann man mit Sicherheit sagen, das thut es nicht.

Herr Buchner-Mannheim: Ich weiss nicht, ob es Ihnen bekannt ist, dass schon ältere Patente bestehen, wonach man dichte Zinkniederschläge durch Zusatz von Magnesiumsalz herstellen kann; ist ja auch die Fällbarkeit des Magnesiums aus wässerigen Lösungen niemals bestritten worden. Nach einem anderen Patent wird aus aluminiumhaltigen Zinksalzlösungen elektrolytisches Zink gewonnen. Halten Sie es für möglich, dass unter solchen Umständen wie Magnesium auch Aluminium abgeschieden werden kann? Meiner Ansicht nach ist es nicht möglich; die gleichzeitige Ausfällbarkeit des Magnesiums mit Zink hingegen kann ich aus eigener Erfahrung bestätigen.

Herr Coehn-Göttingen: Mir sind diese Angaben aus der Litteratur wohl bekannt. Ich wies ja darauf hin, dass man Magnesiumzusatz empfiehlt, ohne dass man aber die Metallniederschläge auf Magnesiumgehalt untersucht hätte. Was das Zink betrifft, so kann ich aus eigenen Versuchen sagen, dass aus aluminiumsalzhaltigen Zinklösungen keine analytisch nachweisbare Menge von Aluminium mit herausgeht, und die Zersetzungskurve zeigt auch, dass keine Aussicht dazu vorhanden ist, wenn wir Aluminium mit anderen Metallen zu legieren versuchen.

Herr Jordis-Erlangen: Ich möchte mir die Frage gestatten, welche Stromdichten bei diesen Versuchen anwendbar sind.

Herr Coehn-Göttingen: Ich weiss die Stromdichte nicht auswendig, aber sie ist sehr gering. Man vermeidet das Auftreten von Wasserstoff. Also man hat ziemlich geringe Stromdichten.

Herr Pfanhauser-Wien: Ich möchte bemerken, dass man nicht aufrollende Nickelabscheidungen, wie der Herr Vorredner solche vorgeführt hat, in ganz beliebig dicken Schichten erzeugen kann, schon wenn man anstatt Magnesiumsulfat bloss Natriumsulfat nimmt; das Abblättern des Nickels beruht meines Erachtens darauf, dass aus den gewöhnlichen Bädern, welche mit Nickelammonsulfat als Elektrolyt angesetzt sind, eine vorübergehende Legierung des Nickels mit Ammonium fällt, die jedoch nur vorübergehend bestehen kann, da das Ammonium sofort eine Zersetzung des Wassers hervorruft, wie wir das soeben bei den Versuchen mit Quecksilber und Ammonium gesehen haben.

Herr Coehn-Göttingen: Ich bin von Ammoniumlegierungen ausgegangen bei meinem Vortrage. Es war eigentlich unsere Absicht, zu untersuchen, ob nicht mit irgend einem schweren Metall sich eine Ammoniumlegierung bilden würde, aber dafür haben wir keinen sicheren Beweis erhalten können, und gerade beim Nickel haben wir geprüft, aber keine Andeutung gefunden.

Herr van't Hoff-Charlottenburg: Haben Sie Silber geprüft?

Herr Coehn-Göttingen: Ja, das Silber verhält sich ganz eigentümlich. Aus der Silber-Ammoniaklösung scheidet sich das Silber schwarz ab. Ich habe Ursache, zu vermuten, dass da ein Silberammonium sich abscheidet und im Moment der Stromunterbrechung zerfällt dieses und reduziert aus der Lösung Silber. Daher sieht man ein plötzliches Weisswerden des Niederschlages.

Herr Haber-Karlsruhe: Ich habe mich für dieses Gebiet, in dem ich mich freue, Herrn Coehn zu begegnen, seit langem im Anschluss an die Frage interessiert, warum galvanische Niederschläge in der Praxis der Galvanostegie so ungleich gut haften. Ich bin zu der Meinung gelangt, die ich vor Jahren (Grundriss der Elektrochemie 1898, S. 280) ausgesprochen habe, dass ein für die Technik der Galvanostegie brauchbarer Zusammenhang des Niederschlages mit dem Grundmetall dann zu stande kommt, wenn das Niederschlagsmetall mit dem Grundmetall sich etwas legiert. Es lag nahe, im Anschluss daran an die Möglichkeit zu denken, Metalle, die für sich aus wässriger Lösung nicht fällbar sind, als Legierungen abzuscheiden. Ich

habe besonders an das Aluminium gedacht. Ich habe gelegentlich Potentiale von Legierungen des Aluminiums mit den Metallen der Magnesiumreihe in Sodalösung gemessen und mich für die Oxydierbarkeit dieser Legierungen in Gegenwart von Soda durch Luft interessiert, welche von Belang ist für die Verwendung solcher Legierungen zu Letternmetall. Die Sache kam durch zufällige Gründe nicht zum Abschluss, hat mir aber die Vermutung erweckt, dass diese Aluminiumlegierungen edler sind, als man erwarten möchte. Das veranlasst mich zu der Frage, ob es dem Herrn Kollegen Coehn vielleicht auch gelungen ist, Aluminium in Gestalt solcher Legierungen aus wässrigen Lösungen abzuscheiden.

Herr Coehn-Göttingen: Ich habe gerade über die Möglichkeit, Aluminium-Magnesiumlegierungen abzuscheiden, zahlreiche Versuche gemacht, sie haben keine Spur von Metallabscheidung ergeben, wie überhaupt Aluminium sich sehr widerspenstig gegen elektrolytische Legierungsversuche zeigt.

Herr Liebenow-Berlin: Ich möchte fragen, ob diese Legierungen dieselbe oder etwas andere Farben besitzen, als das reine Nickel. Ich besitze nämlich einen Becher, der von Herrn Dr. Kugel galvanoplastisch niedergeschlagen ist. Der Becher hat mindestens $^1/_2$ mm Wandstärke; es mag auch 1 mm sein. Er sieht aber sehr rein weiss aus.

Herr Coehn-Göttingen: Es scheint, dass die Farbe der Nickel-Magnesiumlegierung etwas anders ist als die des reinen Nickels. Aber es ist bei galvanischen Niederschlägen oft die Struktur des Niederschlages, die die Farbe ändert. Zink sieht verschieden aus, je nach der Lösung, aus welcher man es abscheidet, auch Kupfer sieht aus alkalischer Lösung anders aus, als aus saurer, aus salpetersaurer wieder anders, als aus schwefelsaurer.

(Fortsetzung folgt.)

LITTERATURÜBERSICHT.

(B. f.) = Besprechung folgt.

Wissenschaftliche Elektrochemie.

Annalen der Physik (4) **8**, 539—567. P. Eversheim. Bestimmung der Leitfähigkeit und Dielektrizitätskonstanten von Lösungsmitteln und deren Lösungen in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur bis über den kritischen Punkt. (B. f.)

ib. (4) **8**, 568—574. A. Hagenbach. Elektrolytische Zellen mit gasförmigem Lösungsmittel. (B. f.)

ib. (4) **8**, 600—608. W. Nernst und E. H. Riesenfeld. Ueber elektrolytische Erscheinungen an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel. Vergl. diese Zeitschrift **7**, S. 645.

ib. (4) **8**, 616—624. E. H. Riesenfeld. Konzentrationsketten mit nicht mischbaren Lösungsmitteln. (B. f.)

ib. (4) **8**, 609—615. E. H. Riesenfeld. Bestimmung der Ueberführungszahl einiger Salze in Phenol. (B. f.)

Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **35**, 2285—2288. W. Marckwald. Ueber das radioaktive Wismut (Polonium).

Chemische Zeitschr. **1**, 346—348. G. Bodländer. Fortschritte der physikalischen Chemie im 4. Vierteljahr 1901. (Schluss.) Diese vierteljährlichen Berichte der neuen Zeitschrift sind für jedermann von grossem Wert. Auf die Vorzüglichkeit des hier vorliegenden Berichtes braucht nicht besonders aufmerksam gemacht zu werden, der Name des unsern Lesern bekannten Verf. bietet eine volle Garantie dafür. — Aehnliches gilt für den folgenden zusammenfassenden Artikel:

ib. **1**, 348—349. E. Cohen. Fortschritte der Thermochemie im 3. und 4. Vierteljahre 1901.

ib. **1**, 532—533. K. Hofmann. Neuere Fortschritte der anorganischen Chemie. (Schluss.)

ib. **1**, 533—535. G. Bodländer. Fortschritte der physikalischen Chemie im I. Vierteljahr 1902. (Fortsetzung angekündigt.)

Zeitschr. f. angew. Chem. **15**, 605—610. W. Staedel. Der theoretische Anfangsunterricht der Chemiker. (B. f.)

ib. **15**, 642—643. W. Staedel. Vortrag auf der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker: Ueber krystallisiertes Wasserstoffsuperoxyd.

ib. **15**, 643—650. L. Grünhut. Vortrag auf der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker: Physikalisch-chemische Untersuchungen an Mineralquellen. (B. f.)

ib. **15**, 657. H. Danneel. Nachtrag zu dem Referat über die Versammlung der Deutschen Bunsen Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

ib. **15**, 657. R. Geipert. Ueber Aluminiumdarstellung. Eine Bemerkung, betreffend den Bericht von Danneel.

Sitzung der russischen physikalisch-chemischen Gesellschaft vom 9. Mai 1902. N. Kurnakoff und Stefanoff. Die Legierungen von Magnesium mit

Zinn und Blei. Verf. fanden die Verbindungen Mg_2Sn und Mg_2Pb.

Sitzung der Akad. d. Wissensch. in Wien vom 5. Juni 1902. F. Kaufler. Ueber Verschiebung des osmotischen Gleichgewichtes durch Oberflächenkräfte. Anwendung auf den Färbeprozess.

Sitzung der chem.-physik. Gesellschaft in Wien vom 10. Juni. R. Wegscheider. Ueber die elektrische Leitfähigkeit zweibasischer Säuren. (B. f.)

Chemische Industrie **25**, 287—293. H. Borns. Die Elektrochemie im Jahre 1901. (Fortsetzung.)

Zeitschr. f. Instrumentenkunde **22**, 192—195. R. Rothe. Ueber ein Flüssigkeitsthermometer für sehr tiefe Temperaturen. Die einzige, bisher bekannte Flüssigkeit, die ihren Aggregatzustand in flüssiger Luft dauernd beibehält, war der Petroläther, dessen Volumtemperaturkoëffizient von Kohlrausch ermittelt wurde (Wied. Ann. **60**, 463), um ihn als Thermometerflüssigkeit verwenden zu können. Verf. findet das von Kahlbaum gelieferte technische Pentan — das reine Pentan gefriert, die Unreinheiten sind also als gefrierpunktserniedrigend notwendig — noch besser verwendbar als den Petroläther, da es in der Kälte dauernd klar bleibt, einen guten Meniskus beibehält und bei der Einfüllung im Thermometer keinerlei Vorsichtsmassregeln erfordert. Die Ausdehnung des technischen Pentans ergiebt die Formel $V_t/V_o = 1 + 1{,}39 \cdot 10^{-3} \cdot t + 1{,}33 \cdot 10^{-6} \cdot t^2$.

R. A.

Ann. chim. anal. appl. **7**, 165—167; Centralblatt **1902** (1) 1423. P. Truchot. Elektrolytische Bestimmung von Vanadium. (B. f.)

Journ. of physic. Chem. **6**, 159—171. H. Schlundt. On the relative Velocities of the Ions in Solutions of Silvernitrate in Pyridine and Acetonitrile. (B. f.)

ib. **6**, 172—177. H. F. Barnes und H. L. Cooke. On the Inversion of Zinc-Sulphate II. (B. f.)

The Elektrochimist and Metallurgist **2**, 110—117. The American Electrochemical Society. Referat über die erste Versammlung der Gesellschaft. Die in dem Referat besprochenen Vorträge sind: J. W. Richards, University Course in Electrochemistry; C. L. Collins, Electrodes; W. D. Bancroft, A Note on the Gladstone-Tribe Couple; C. J. Reed, The Nascent State; P. G. Salorn, The Electrolytic Reduction of Lead; Titus Ulke, The Electrolytic Refining of composite Metals; H. S. Carhart, a Novel Concentration Cell. (Fortsetzung des Referates ist angekündigt.)

ib. **2**, 126—134. F. Smith. An Electrochemical Laboratory at the University of Pensylvania.

ib. **2**, 136, 137. H. Danneel und C. C. Garrard. Annual meeting of the Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie. Referat. (Fortsetzung angekündigt.)

ib. **2**, 138, 139. Electricity and Vegetation. Besprechung des Vortrages von Heber. (Siehe S. 51.)

ib. **2**, 139—141. The chemical Society; the Raoult Memorial Lecture. Vortrag von J. H. van't Hoff zu Ehren Raoults.

Amer. Chem. Journ. **27**, 345—354. H. W. Foote. On the Mixed Crystals of Silverchlorate and Sodiumchlorate, and their Solutions. (B. f.)

ib. 27, 354—420. S. B. Cristy. The Electromotive Force of Metals in Solutions of Cyanide. (B. f.)

Journ. of amer. chem. Soc. **24**, 489—498. W. C. Ebaugh. The Atomic Weight of Arsenic. Verf. fand im Mittel zahlreicher Versuche $75{,}008 \pm 0{,}006$.

ib. **24**, 498—515. A. A. Noyes und G. V. Sammet. Lecture Experiments illustrating various Types of Catalytic Action. (B. f.)

Journ. of Franklin Inst. **153**, 259—268. C. J. Reed. Electrochemical polarisation.

Rep. Brit. Ass. Glas. **1901**, 32—34. S. Skinner. Note on a Comparison of the Silver deposited in Voltameters containing different Solvents.

ib. **1901**, 548—549. F. G. Cottrell. Preliminary Note on the Theory of the Lippmann Electrometer and related Phenomena.

ib. **1901**, 547—548. H. A. Wilson. The Laws of Electrolysis at Alcali Salts Vapours.

Journ. of Inst. of Electric. Engin. **31**, 1200—1204. D. K. Morris. Notes on the Teaching of Electrical Engineering in the Technical High Scools of Charlottenburg and Darmstadt.

Revue générale de chimie pure et appliq **5**, 251—255. M. Moniotte. Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie. Referat über die letzte Versammlung.

Comptes rendus **134**, 1185—1188. P. Sabatier und B. Sendereus. Synthese verschiedener Petrole; Beitrag zur Theorie der Bildung der natürlichen Petrole. (B. f.)

Journ. amer. chem. Soc. **24**, 435—439; Centralblatt **1902** (1) 1396. A. F. Linn. Elektrolytische Abscheidung von Blei aus phosphorsaurer Lösung. (B. f.)

Technische Elektrochemie.

Chemische Zeitschr. **1**, 535—538. E. F. Dürre. Bericht über die Fortschritte der Metallurgie und Hüttenkunde im ersten Quartal 1902. Verf. bespricht ausser Eisen nur die Arsengewinnung nach Westmann und macht einige allgemeine Bemerkungen über das „Dornröschen Zink, das dem Drängen elektrochemischer Bedränger noch immer nicht nachgegeben hat, sich erlösen zu lassen". Die Versuche im Aachener metallurgischen Laboratorium hätten allerdings gute Resultate ergeben. Dass sie aber der Feuerprobe der Praxis nicht gewachsen seien, ergebe sich aus der weiteren Existenz und Unentbehrlichkeit der Zinkindustrie älteren Stils. Dem Westmannschen Arsenverfahren scheint der Verf. auch nicht zu trauen, denn er wundert sich darüber, dass „man nicht, angesichts des hervorgehobenen

Goldgehaltes, sich das Arsen zunächst durch Sublimationsapparate nach Freiberger oder Reichensteiner Art vom Halse schafft", und dann chloriert. Westmann ist es aber nach meiner Meinung gar nicht darum zu thun gewesen, sich das Arsen vom Halse zu schaffen, sondern er wollte es in metallischer Form gewinnen und bei der Gelegenheit die goldhaltigen Erze gleich an Gold konzentrieren. Verf. steht der Elektrometallurgie recht skeptisch gegenüber; um so interessanter sind seine, mit liebenswürdigem Humor geschriebenen Veröffentlichungen für den Elektrochemiker. H. D.

Chem. Industrie Nr. 10. F. Russig. Erkrankungen bei der elektrolytischen Darstellung des Chlors. Russig schreibt die eigenartigen Erkrankungen nicht dem Chlor, sondern dem zum Schutz der Apparatur angewandten Paraffin zu. Die Krankheit habe alle Anzeichen der in Paraffin verbrauchenden Industrieen, z. B. Braunkohlen- und Zündhölzerindustrie, bekannten Paraffinkrätze. H. D.

Centralblatt f. Akkumulatoren-, Elementen- u. Akkomobilenkunde **3**, 168—177. H. Wehrlin und V. Langstein. Ueber Betriebsstörungen bei galvanischen Batterieen.

Zeitschr. f. angew. Chemie **15**, 637—642. W. Borchers. Vortrag auf der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker: Die Zugutemachung bisher schwer oder nicht verhüttbarer Zinkerze, zinkhaltiger Zwischen- und Abfallprodukte. (B. f.)

Acetylen in Wissenschaft und Technik **5**, 157—161. O. Ingstad. Die Carbidfabrik Meraker.

ib. **5**, 166. Aussenhandel der Schweiz in Calciumcarbid im Jahre 1901:

Einfuhr.	2069	Doppelcentner,
Ausfuhr.	42865	"
Davon Deutschland:		
Einfuhr.	1112	Doppelcentner,
Ausfuhr.	37529	"

Helios **8**, 647—651. W. Bermbach. Elektrizität aus Kohle. (Fortsetzung soll folgen.)

Tijdschrift voor toegepaste Scheikunde en Hygiene **5**; Centralblatt **1902** (I) 1425. W. P. Jorissen. Anwendung der physikalischen Chemie in der chemischen Technik. Verf. führt Beispiele an für die fruchtbare Wirkung der physikalischen Chemie auf gewisse Zweige der Technik.

Journ. Am. Chem. Soc. **24**, 467—475; Centralblatt **1902** (I) 1425. J. H. James und J. C. Ritchey. In einem elektrolytischen Alkaliwerke erforderliche Analysen. Es wird die Analyse an Rohmaterial, bei der Betriebskontrolle und an den Produkten beschrieben, und einige neue Methoden angegeben.

The Electrochimist and Metallurgist **2**, 93—96. The Harmet Process for the Production of Steel direct from the Ore. (B. f.)

ib. **2**, 96—100. Some Electrochemical Industries at Niagara. 1. Electrical Lead Reduction. 2. The Acker Electrolytic Alcali Process. (Fortsetzung angekündigt.)

ib. **2**, 107—109. R. S. Hutton. On the Fusion of Quartz in the electric Furnace.

ib. **2**, 134—136 C. Bright. An Aluminium sheathed Cable.

ib. **2**, 142. B. Blount. Electric Furnaces. (Fortsetzung.)

Journ. of Inst. of Electr. Engin. **31**, 1180—1200. R. P. Hulse. Tests on the Nernst Lamp.

Journ. of the Soc. chem. Industr. **21**, 755—759. J. S. S. Brame und V. B. Lewes. The Production of mixed Carbides of Manganese and Calcium. (B. f.)

Engineer. and Min. Journ. **73**, 787. Copper Production of the World. Es wird die bekannte, zuverlässige Statistik von Merton & Co. in London wiedergegeben. Für Canada und Vereinigte Staaten sind die Zahlen des offiziellen Berichtes eingefügt (long tons = 2240 englische Pfund.)

	1900	1901	Zunahme
Oesterreich	865	1015	+150
England	650	600	—50
Deutschland . .	20410	21720	+1310
Ungarn	490	320	+170
Italien. . . .	2955	3000	+45
Norwegen . . .	3935	3375	—560
Schweden . . .	450	450	—
Russland. . . .	8000	8000	—
Spanien u. Portugal	52872	53621	+749
Türkei.	520	980	+460
Gesamt-Europa . .	91147	93081	1934
Bolivien	2100	2000	—100
Chile	25700	30000	+4300
Peru	8220	9520	+1300
Gesamt-Südamerika	36020	41520	+5500
Canada	8446	18282	+9836
Mexico	22050	24795	+2745
Neufundland . .	1900	2000	+100
Vereinigte Staaten .	268229	270616	+2387
Gesamt-Nordamerika	300625	315693	+15068
Australasien. . .	23000	30875	+7875
Japan	27840	24475	—365
Cap d. guten Hoffnung	6720	6400	—320
Produktion der Welt			
in long tons . .	485352	515044	+29692
in metr. tons . .	493118	523285	+30167

Energia electrica **5**, 287—288. A. R. Aumento de la capacidad de los acumuladores por la elevacion de Temperatura. Dieser Bericht giebt ganz kurz Mitteilung von früheren Arbeiten über die Kapazitätserhöhung durch Temperaturerhöhung, über die Arbeiten von Schoop, Gladstone-Hilbert, Heim und Julian über dies Thema. H. D.

Génie civil **41**, 139—142. L. Guillet. La constitution des alliages.

Chemiker-Zeitung **26**, 481—493. H. Hoyermann. Ueber künstliche Diamanten. (B. f.)

Eingelaufene Bücher. (B. f.)

Jahresbericht des Elektrotechnischen Vereins an der Grossherzoglich Technischen Hochschule zu Darmstadt, 15. Juni 1901 bis 15. Juni 1902.

Die Elektrizität, ihre Erzeugung, praktische Verwendung und Messung. B. Wiesengrund. 5. Auflage, teilweise bearbeitet von Prof. Dr. Russner. Verlag von Bechhold in Frankfurt.

La grande Industrie Chimique minérale. Soufre. Azote, Phosphates u. s. w. von E. Sorel. Verlag von C. Naud in Paris.

V. INTERNATIONALER KONGRESS FÜR ANGEWANDTE CHEMIE IN BERLIN 1903.

Wie bereits durch Herrn Dr. Böttinger in der Versammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft zu Würzburg mitgeteilt wurde (S. 455) findet der Kongress für angewandte Chemie diesmal in Berlin im Reichstagsgebäude in der Pfingstwoche 1903 statt. Durch den Organisationsausschuss, der aus hervorragenden Mitgliedern der Industrie und Wissenschaft zusammengesetzt ist, ist bereits die Organisation des Kongresses in grossem Rahmen festgelegt worden. Ehrenpräsident des Kongresses ist Professor Dr. Cl. Winkler-Freiberg i. S., Präsident Professor Dr. Otto N. Witt-Berlin, Schatzmeister Dr. H. T. Böttinger-Elberfeld. Der Kongress erregt schon jetzt das hohe Interesse der Reichs-, Staats- und städtischen Behörden. Dem grossen Komitee sind beigetreten: der Herr Reichskanzler Graf v. Bülow, die Herren Staatssekretäre v. Posadowsky, von Richthofen und von Thielmann, die Herren Minister Möller, von Rheinbaben und Dr. Studt, der Präsident des Deutschen Reichstages, Graf von Ballestrem, der Fürst von Donnersmarck, die Gesandten Graf von Lerchenfeld (Bayern), Freiherr von Varnbüler (Württemberg), Freiherr von Stengel (Sachsen-Meiningen), Dr. von Jagemann (Baden) und Dr. Klügmann (Hansastädte), Staatsminister von Gossler, Oberpräsident der Provinz Westpreussen, Oberbürgermeister Kirschner, ferner Vertreter des Herrenhauses und des Hauses der Abgeordneten, sowie der Grossindustrie Deutschlands. Vom Auslande wird die Entsendung offizieller Delegierter zum Berliner Kongress erbeten werden. In allen Kulturländern der Erde ist die Bildung von Organisationkomitees teils geschehen, teils angeregt. Der Kongress wird mit einem Begrüssungsabend am Dienstag, den 2. Juni 1903, beginnen. Am Mittwoch, den 3., Freitag, den 5., und Montag, den 8. Juni, werden Plenarsitzungen abgehalten werden, für welche bereits Vorträge zugesagt sind.

Die Spezialberatungen des Kongresses werden in folgenden 11 Sektionen stattfinden:

Sektion I. Analytische Chemie; Apparate und Instrumente.

Sektion II. Chemische Industrie der anorganischen Produkte.

Sektion III. Metallurgie, Hüttenkunde und Explosivstoffe.

Sektion IV. Chemische Industrie der organischen Präparate.

Subsektion A. Organische Produkte inkl. Teerprodukte.

Subsektion B. Farbstoffe und ihre Anwendung.

Sektion V. Zuckerindustrie.

Sektion VI. Gärungsgewerbe und Stärkefabrikation.

Sektion VII. Landwirtschaftliche Chemie.

Sektion VIII. Hygiene; medizinische und pharmazeutische Chemie; Nahrungsmittel.

Sektion IX. Photochemie.

Sektion X. Elektrochemie und physikalische Chemie.

Sektion XI. Rechts- und wirtschaftliche Fragen in Verbindung mit der chemischen Industrie.

Der Verein Deutscher Chemiker, die Deutsche Bunsen Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie und der Verein Deutscher Zuckertechniker haben bereits beschlossen, ihre nächstjährigen Hauptversammlungen an den Internationalen Kongress zu Berlin anzugliedern.

Die Versendung der Einladungen zu dem V. Internationalen Kongress für angewandte Chemie, Berlin 1903, soll im Spätherbst dieses Jahres erfolgen. Der Teilnehmerbeitrag ist auf 20 Mk. festgesetzt. Anfragen und Mitteilungen sind an das Bureau des Kongresses, Charlottenburg, Marchstrasse 21, zu richten, in welchem Herr Dr. G. Pulvermacher als wissenschaftlicher Sekretär fungiert.

Es braucht wohl kaum darauf hingewiesen zu werden, dass eine möglichst rege Beteiligung nicht nur vom wissenschaftlich-technisch-chemischen Standpunkt, sondern auch in nationalem Interesse von grösster Wichtigkeit ist.

JUBILÄUMS-STIFTUNG DER DEUTSCHEN INDUSTRIE.

Für alle diejenigen, welche die Absicht haben, zu Zwecken der Förderung der technischen Wissenschaften die Mittel der Jubiläums-Stiftung in Anspruch zu nehmen, ist die Kenntnis einiger Leitsätze von Wichtigkeit, die das Kuratorium der Stiftung aufgestellt hat.

1. Anträge, bei denen es sich in erster oder in zweiter Linie um die wirtschaftlichen Interessen von Erfindern handelt, sind abzulehnen, von besonderen Ausnahmen abgesehen. 2. Anträge, welche Aufgaben betreffen, die Sache des Staates, von staatlichen oder gemeindlichen Körperschaften sind, werden in derselben Weise, wie unter 1 angegeben, behandelt. 3. Da die Zwecke der Stiftung durch die Stellung von Preisaufgaben erfahrungsmässig wenig gefördert werden, soll von solchen

möglichst Abstand genommen werden. 4. Bei Gewährung von Mitteln ist zur Bedingung zu machen, dass in Zwischenräumen Bericht über den Fortgang der Forschungsarbeiten erstattet wird. Der Vorsitzende hat das Recht, diese Berichte zu bestimmten Zeiten einzufordern. 5. Alle Anträge an das Kuratorium müssen so bestimmt und eingehend abgefasst sein, dass die weitere geschäftliche Behandlung möglich wird; insbesondere müssen sie auch Angaben über die Person, die mit der Bearbeitung der Aufgabe betraut werden soll, sowie über die erforderlichen Geldmittel u. s. w. enthalten. 6. Die bewilligten Geldmittel können nur einer bestimmten Persönlichkeit gewährt werden, die für die Ausführung der Arbeiten verantwortlich ist. Das Kuratorium beschloss, in diesem Jahre dem Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. Slaby in Anerkennung seiner hohen Verdienste um die wissenschaftliche und praktische Förderung der Funkentelegraphie einen Betrag von 20000 Mk. zu überweisen zur Fortsetzung seiner mit so glänzenden Erfolgen durchgeführten Versuche. Ferner wurden dem Professor Dr. C. von Linde 10000 Mk. zur Verfügung gestellt behufs Einleitung und Anstellung von Versuchen über die Ausfluss-Erscheinungen von Gasen, Dämpfen und von erhitzten Flüssigkeiten. Ausserdem wurden noch einige andere Beträge für wissenschaftliche Versuche, im ganzen die Summe von 49400 Mk., bewilligt.

Die nächste Sitzung des Kuratoriums wird im Mai des kommenden Jahres stattfinden. Anträge, die bei derselben zur Beratung und Beschlussfassung kommen sollen, müssen bis 31. März 1903 bei dem Vorsitzenden des Kuratoriums, Geheimen Regierungsrat Professor H. Rietschel, Charlottenburg, Technische Hochschule, eingereicht werden.

BRITISCHE ELEKTROCHEMISCHE GESELLSCHAFT.

In richtiger Erkenntnis dessen, dass die Pflege der Elektrochemie in England im Vergleich zu dem, was in Deutschland und Amerika dafür geschieht, auf einer beschämend niedrigen Stufe steht, hat sich in London ein kleines Komitee gebildet, welches seit März Sitzungen abhält und dafür agitiert, der Gründung einer „Britischen Elektrochemischen Gesellschaft" einen Boden zu schaffen. Da sich genügendes Interesse zu Gunsten einer solchen Gründung gezeigt hat, sendet das Komitee jetzt bereits Einladungscirkulare aus und erhofft lebhafte Beteiligung. Wir können uns den Hoffnungen nur mit den besten Wünschen für einen guten Erfolg anschliessen, denn es fehlt in England offenbar weder an wissenschaftlich, noch technisch tüchtigen Männern, allerdings ist man daran gewöhnt, dass die Entwicklung neuer Wissenschaftszweige gerade in England sehr lange sporadisch bleibt, ehe sie allgemeinere Gegenliebe findet.

GESCHÄFTLICHE MITTEILUNGEN.

Das Technikum Mittweida zur Ausbildung von Elektro- und Maschinen-Ingenieuren, Technikern und Werkmeistern, zählte im verflossenen 35. Schuljahre 3567 Besucher. Der Unterricht in der Elektrotechnik wird durch reichhaltige Sammlungen, Werkstätten und Maschinenanlagen (Maschinenbau-Laboratorium) u. s. w. unterstützt. Das Wintersemester beginnt am 14. Oktober, und es finden die Aufnahmen für den am 23. September beginnenden unentgeltlichen Vorunterricht von Anfang September an wochentäglich statt. Ausführliches Programm mit Bericht wird kostenlos vom Sekretariat des Technikum Mittweida (Königreich Sachsen) abgegeben. In den mit der Anstalt verbundenen etwa 3000 qm Grundfläche umfassenden Lehr-Fabrikwerkstätten finden Volontäre zur praktischen Ausbildung Aufnahme.

Das Rheinische Technikum Bingen a. Rh., eine Lehranstalt für Elektrotechnik und Maschinenbau, zählt gegenwärtig fast 800 Schüler. Das von der Stadt mit einem Kostenaufwande von über 300000 Mk. aufgeführte Gebäude reicht bei einer weiteren Vermehrung der Schülerzahl nicht aus, so dass seitens der Direktion bereits eine Erweiterung beantragt ist. Abweisungen von Schülern mussten schon zu Ostern wegen Platzmangels erfolgen. Die Anstalt beschränkt sich grundsätzlich darauf, junge Leute für das Maschinenfach oder die Elektrotechnik auszubilden; eine Baugewerkschule ist also nicht damit verbunden.

Die Akkumulatorenwerke System Pollak, A.-G., teilen uns mit, dass Gerüchte cirkulieren, wonach die Gesellschaft im Begriff stehe, den Betrieb einzustellen und in Liquidation zu treten. Sie bitten uns, darauf hinzuweisen, dass diese Gerüchte vollkommen aus der Luft gegriffen seien. Im Gegenteil hat die Generalversammlung alle Anträge der Verwaltung einstimmig angenommen, und glaubt letztere versichern zu können, dass die Flüssigkeit ihrer Mittel und einige seit neuerer Zeit eingeführte Verbesserungen in der Fabrikation zu den besten Hoffnungen für die Zukunft der Firma allen Anlass geben. Eine neue Preisliste wird in kurzer Zeit zur Ausgabe gelangen.

Dieselbe Firma teilt uns mit, dass sie ihre Zweigniederlassung in Liesing bei Wien am 30. Juni aufgelöst hat, und dass alle Aktiva und Passiva dieser Niederlassung auf das Stammhaus in Frankfurt übergehen.

Dieselbe Firma sandte uns einen Prospekt über Akkumulatorenanlagen, in welchem sie an der Hand einer Anzahl von Abbildungen Mitteilungen über die Fabrikation der Platten und Aufbau der Batterieen macht.

NEUE BÜCHER.

Photographisches Kompendium, Anleitung zur Liebhaberphotographie. Von E. Englisch. VIII und 288 Seiten mit 76 Figuren. F. Enke, Stuttgart 1902.

Obwohl im allgemeinen die Legion der photographischen Dilettantenbücher nicht in das Gebiet der wissenschaftlichen Litteratur gehört, so macht doch das vorliegende Kompendium eine rühmliche Ausnahme; denn es wird keine praktische Regel mitgeteilt, ohne dass der wissenschaftlich interessierte Leser nicht zugleich die theoretischen Gründe dafür erführe. Zu bewundern ist zudem die Knappheit der Darstellung, die es ermöglicht, in dem verhältnismässig kleinen Umfang fast alles zusammenzufassen, was die photographische Technik an theoretischem Inhalt besitzt. Die modernsten Untersuchungen sind hierbei vollständig berücksichtigt. Trotz dieser gründlichen Berücksichtigung der Theorie ist doch die Praxis zum Hauptgegenstand der Darstellung gemacht, und man empfindet überall wohlthuend, dass auch hier der Verfasser aus eigener, gediegener Erfahrung spricht. Deshalb darf sowohl den Theoretikern wie Praktikern der Photographie, die noch manches von der Anwendung der physikalischen Chemie zu erwarten haben dürfte, dies Buch aufs wärmste und ohne Vorbehalt empfohlen werden. R. A.

First Book of qualitative Chemistry for studies of water solution and mass action by A. B. Prescott and E. C. Sullivan. Elfte, völlig neu geschriebene Auflage. 148 Seiten. Preis 1,50 Doll. in Leinwandband. Von Nostrand, New York, 1902.

Das vollständig in modern-theoretischem Gewande auftretende kleine Buch stellt eine erste Anleitung für das Chemiestudium dar, wie sie etwa nach Inhalt und Umfang das Chemische Praktikum von Abegg und Herz giebt. Auch hier ist durchweg die Sprache der Ionentheorie in Text und Formel durchgeführt und zur Darstellung der Löslichkeitsverhältnisse das Massenwirkungsgesetz ausgiebig benutzt. Das Buch ist gut, und in seinem anspruchslosen theoretischen Gehalt vielen unserer grösseren deutschen Lehrbücher weit voraus, obwohl diese glauben, sehr modern zu sein. Jenseits des Ozeans hat man offenbar — und die Früchte beweisen es — ein erheblich besseres Verständnis dafür, was der anorganischen Chemie fehlt und nützlich ist. Videant consules, ne quid res publica detrimenti capiat! R. A.

La théorie de l'accumulateur au plomb. Par Dr. Friedr. Dolezalek. Traduit de l'allemand par Ch. Liagre, directeur de l'usine de la compagnie des accumulateurs Blots, Paris. Librairie Polytechnique Ch. Béranges, Paris 1902. 179 Seiten.

Jeder, der dies hervorragende und vorzügliche Buch kennt — wir können wohl mit Recht annehmen, dass das bei der Mehrzahl unserer Leser der Fall sein wird — wird mit Befriedigung hören, dass es ins Französische übersetzt ist, besonders, da man erst in allerletzter Zeit bei unseren westlichen Nachbarn der deutschen Arbeit auf dem Gebiete der wissenschaftlichen Elektrochemie Beachtung geschenkt hat. Das Buch wird zweifellos dazu beitragen, den Kreis der Mitarbeiter auf dem Gebiete der neueren theoretischen Elektrochemie und physikalischen Chemie in Frankreich erheblich zu erweitern, was die deutsche elektrochemische Schule mit Genugthuung und grosser Freude begrüssen wird. H. D.

Ueber Katalyse. Vortrag, gehalten auf der 73. Naturforscherversammlung zu Hamburg am 26. September 1901 von W. Ostwald, o. Professor der Chemie an der Universität Leipzig. 32 Seiten. Verlag von S. Hirzel in Leipzig. Preis 0,60 Mk.

Der meisterhafte Vortrag ist in dieser Zeitschrift **7**, 995, abgedruckt. Es genügt also, auf das Erscheinen desselben im Buchhandel hinzuweisen. H. D.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie (früher Deutsche Elektrochemische Gesellschaft).

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Landtagsabgeordneten Dr. H. T. Böttinger, Elberfeld, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Bunsen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit, und zwar nach dem Auslande unter Kreuzband, nach dem Inlande ohne solches, wie bei Tageszeitungen. Die Nachlieferung fehlender Nummern ist deshalb im Inlande möglichst bald bei der Bestell-Postanstalt nachzusuchen, ebenso ist diese — wie auch die Geschäftsstelle — von Adressenänderungen zu benachrichtigen. Etwaige weitere Mitteilungen über fehlende Hefte, insbesondere vom Auslande, sind an die Geschäftsstelle zu richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Herausgegeben

von der Deutschen Bunsen Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie (früher Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft)

unter Leitung von

Prof. Dr. R. ABEGG-Breslau.

Verlag von WILHELM KNAPP in Halle a. S.

Nr. 34. 21. August 1902. VIII. Jahrgang.

Die Zeitschrift für Elektrochemie erscheint wöchentlich einmal an jedem Donnerstag im monatlichen Umfang von etwa 8 Bogen. Das Abonnement kostet vierteljährlich Mk. 5,—. Für Mitglieder der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft kostenfrei. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post (Post-Zeitungs-Katalog Nr. 8485), sowie die Verlagsbuchhandlung von Wilhelm Knapp in Halle a. S., Mühlweg 19, entgegen; Inserate werden für die dreigespaltene Petitzeile mit 30 Pfg. berechnet. Bei Wiederholungen tritt Ermässigung ein.

Die Adresse der Redaktion für Manuskripte u. s. w. ist: Professor Dr. R. Abegg, Breslau, Kaiser Wilhelmstrasse 70. Alle **geschäftlichen Zusendungen** werden an Herrn Privatdozent Dr. H. Danneel, Aachen, Theresienstrasse 19, erbeten. Von Originalarbeiten werden, wenn andere Wünsche **auf den Manuskripten** oder **Korrekturbogen** nicht geäussert werden, den Herren Autoren 25 Sonderabdrücke zugestellt.

Inhalt des vierunddreissigsten Heftes.

Namen- und Sach-Register.

(Fortsetzung umseitig.)

Bei der Redaktion eingegangene Abhandlungen:

K. Elbs und Forssell: Ueber das Verhalten des Bleis als Anode in Natriumhydroxyd-Lösungen und die Elektrolyse bleioxydhaltiger Natriumhydroxyd-Lösungen (13. 8.). — K. Elbs und K. Brand: Bemerkungen zu dem D. R.-P. Nr. 130742: Reduktion aromatischer Nitrokörper zu Aminen (13. 8.). — K. Elbs und K. Brand: Ueber die elektrochemische Reduktion von Ketonen (13. 8.). — Erich Klappert: Elektrochemische Reduktion des *m*-Nitrophenols in alkalischer und in saurer Lösung (13. 8.). — K. Elbs und Th. Wohlfahrt: Ueber die elektrochemische Reduktion der *o*- und der *p*-Nitrobenzosulfonsäure in alkalischer Lösung (13. 8.).

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 34. 21. August 1902. VIII. Jahrgang.

ELEKTROMOTORISCHES VERHALTEN DER UNTERCHLORIGEN SÄURE UND CHLORSÄURE.

Bemerkung zur gleichnamigen Arbeit von E. Müller.

Von *R. Luther*.

Die letzte Veröffentlichung von E. Müller über das elektromotorische Verhalten der unterchlorigen Säure und der Chlorsäure (diese Zeitschrift **8**, 425, 1902) giebt mir Veranlassung, einige kleine Rechnungen und Ueberlegungen älteren Datums mitzuteilen, die mit dem obigen Thema im Zusammenhang stehen.

Es handelt sich, kurz gesagt, um den Nachweis der Möglichkeit, das elektromotorische Verhalten der unterchlorigen Säure auf Grund der Messungen Jakowkins[1]) über die „Hydrolyse" des Chlors in wässerigen Lösungen vorausberechnen zu können.

Man kann nämlich das von Jakowkin untersuchte „hydrolytische" Gleichgewicht:

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows H^{\cdot} + Cl' + HClO$$

auch als ein elektromotorisches Gleichgewicht der drei Oxydationsstufen:

$$\overset{a}{2Cl' + 2H_2O} | + 2F | \overset{b}{Cl_2 + 2H_2O} | + 2F | \overset{c}{2HClO + 2H^{\cdot}}$$

auffassen, und auf diesen Fall die Ueberlegungen übertragen, die von mir auf das Gleichgewicht

$$Cu + Cu^{\cdot\cdot} \rightleftarrows 2Cu^{\cdot}$$

angewandt worden sind[2]).

Denken wir uns zu diesem Zweck drei ideale, unangreifbare Elektroden A, B und C. An der Elektrode A sollen nur die Vorgänge:

$$2Cl' + 2F \rightleftarrows Cl_2$$

stattfinden, und zwar umkehrbar. Wir bezeichnen daher die Elektrode A als Chlorion-Chlorelektrode. An der Elektrode B sollen nur die reversiblen Vorgänge

$$Cl_2 + 2H_2O + 2F \rightleftarrows 2HClO + 2H^{\cdot}$$

stattfinden (Chlor-Unterchlorigsäure-Elektrode). Endlich sei C die Elektrode für die Vorgänge

$$2Cl' + H_2O + 4F \rightleftarrows 2HClO + 2H^{\cdot}$$

(Chlorion-Unterchlorigsäure-Elektrode).

1) Zeitschr. phys. Chemie **29**, 613 (1899).

2) Ebenda **36**, 397 (1901).

Wenn in irgend einem Gemenge die drei Oxydationsstufen (Chlorion, Chlor, unterchlorige Säure) im Gleichgewicht sind, so müssen drei eingetauchte Elektroden A, B und C nach dem zweiten Hauptsatz die gleiche E. K. gegen das Gleichgewichtsgemenge haben. Mit anderen Worten: Es müssen die drei Elemente $A-B$, $B-C$, $A-C$ sämtlich die E. K. Null haben. Wäre dies nicht der Fall, so wäre, wie ohne weiteres ersichtlich, ein perpetuum mobile zweiter Art möglich.

Die Abhängigkeit der E. K. der drei Elektroden A, B und C von der Konzentration der elektromotorisch beteiligten Stoffe lässt sich (unter der Annahme der Gültigkeit der van't Hoffschen Gesetze durch die Formeln darstellen[1]):

$$(1) \quad \pi_A - \pi_{\text{Flüssigkeit}} = {}_o\pi_A + \frac{RT}{2F} \ln \frac{Cl_2}{Cl'^2},$$

$$(2) \quad \pi_B - \pi_{\text{Flüssigkeit}} = {}_o\pi_B + \frac{RT}{2F} \ln \frac{HClO^2 \times H^{\cdot 2}}{Cl_2},$$

$$(3) \quad \pi_C - \pi_{\text{Flüssigkeit}} = {}_o\pi_C + \frac{RT}{2F} \ln \frac{HClO \times H^{\cdot}}{Cl'}.$$

In diesen Formeln (wie auch weiterhin) bedeuten Cl_2, Cl', $HClO$, $H^{\cdot}$ die Konzentrationen (in Mol pro Liter) von Chlor, Chlorion, unterchloriger Säure, Wasserstoffion. Die Konzentration des Wassers ist als praktisch konstant angenommen worden. Die linken Seiten der Gleichungen $\pi_{\text{Elektrode}} - \pi_{\text{Flüssigkeit}}$ bedeuten die algebraische Differenz[2]) zwischen den auf einen willkürlichen gemeinsamen Nullpunkt (z. B. die

1) Vergl. Luther, Zeitschr. f. phys. Chemie **34**, 490 (1900); Haber, Diese Zeitschr. **7**, 1044 (1901).

2) Ich halte eine Rückkehr zum alten Minuszeichen (an Stelle des Pfeils $\rightarrow$) für durchaus sachgemäss. Der Pfeil ist, genau genommen, weiter nichts als ein neues Symbol für eine Subtraktion: $x - y = y \rightarrow x = x \leftarrow y$. Während also beim Minuszeichen der Diminuend stets links, der Subtrahend stets rechts steht, steht beim Pfeilsymbol der Diminuend gegenüber der Spitze des Pfeils, der Subtrahend am Schwanzende. Die Thatsache, dass eine Kupferplatte sich in einer normalen Kupfersulfatlösung um rund 0,6 Volt positiver ladet

Wasserleitung) bezogenen Potentialen der Elektrode und einer theoretischen Tropfelektrode[1]; ${}_0\pi_A$, ${}_0\pi_B$, ${}_0\pi_C$ sind die sogen. „elektrolytischen Potentiale", oder besser die „normalen elektromotorischen Kräfte" der drei Elektroden, d. h. die Werte von $\pi_{\text{Elektrode}}-\pi_{\text{Flüssigkeit}}$ für den Fall, dass sämtliche unter dem Logarithmus stehende Konzentrationen = 1 sind.

Wenn die drei Oxydationsstufen miteinander im Gleichgewicht stehen, so ist einerseits nach Jakowkin:

$$(4) \qquad \frac{Cl_2}{H^{\cdot}\cdot Cl'\cdot HClO}=K,$$

anderseits haben dann die drei Elektroden die gleiche Potentialdifferenz gegen die Lösung, d. h.

$$(5) \qquad {}_0\pi_A+\frac{RT}{2F}\ln\frac{Cl_2}{Cl'^2}={}_0\pi_B+\frac{RT}{2F}\ln\frac{HClO^2\cdot H^{\cdot 2}}{Cl_2},$$

$$(6) \qquad {}_0\pi_B+\frac{RT}{2F}\ln\frac{Cl_2}{Cl'^2}={}_0\pi_C+\frac{RT}{2F}\ln\frac{HClO\cdot H^{\cdot}}{Cl'},$$

und

$$(7) \qquad {}_0\pi_A+\frac{RT}{2F}\ln\frac{HClO^2\cdot H^{\cdot 2}}{Cl_2} = {}_0\pi_C+\frac{RT}{2F}\ln\frac{HClO\cdot H^{\cdot}}{Cl'}.$$

Führen wir die Beziehung (4) in die Gleichungen (5), (6) und (7) ein, so erhalten wir

$$(8) \qquad {}_0\pi_B-{}_0\pi_A=\frac{RT}{F}\ln K,$$

$$(9) \qquad {}_0\pi_C-{}_0\pi_A=\frac{RT}{2F}\ln K,$$

$$(10) \qquad {}_0\pi_B-{}_0\pi_C=\frac{RT}{2F}\ln K.$$

Von diesen drei Gleichungen sind nur zwei unabhängig, die dritte eine abgeleitete. Wir haben also zwei unabhängige Gleichungen mit vier Variablen, nämlich: ${}_0\pi_A$, ${}_0\pi_B$, ${}_0\pi_C$, K Es genügt also die Kenntnis des numerischen Wertes von zwei dieser Variablen, um die beiden anderen zu bestimmen.

Dieser Fall liegt nun in der That vor, denn einerseits ist der numerische Wert von K von Jakowkin ermittelt worden, anderseits ergiebt sich der Wert von ${}_0\pi_A$ (normale E. K. der Chlorion-Chlorelektrode) aus verschiedentlichen gut übereinstimmenden Messungen, insbesondere den sehr sorgfältigen von E. Müller über die E. K. der Wasserstoffchlorkette, mit grosser Sicherheit.

Für die Konstante K findet Jakowkin bei 20° den Wert von 2570, wenn die Konzentrationen in Molen pro Liter gerechnet werden[1].

Die normale E. K. der Chlorion-Chlorelektrode ($\pi_{\text{Elektrode}}-\pi_{\text{Flüssigkeit}}$) berechnet sich aus den Messungen von Müller zu + 1,67 Volt. Müller[2]) findet nämlich, dass die E. K. einer Kette aus Wasserstoff und Chlor bei Atmosphärendruck in einer Lösung, die normal bezüglich Wasserstoffion und Chlorion ist, 1,353 Volt bei 25° beträgt. Die Konzentration des Chlors in der Lösung betrug hierbei 60 Millimol im Liter. Für eine normale (1 Mol im Liter) Chlorlösung würde mithin die E. K. um $0{,}0295 \log \frac{1000}{60}$ Volt grösser sein, also rund 1,39 Volt betragen. Da ferner nach Wilsmore[3]) eine Wasserstoffelektrode in $^1/_1$ n. Wasserstoffionlösung um rund 0,28 Volt positiver als die angenommene Tropfelektrode ist, so würde die normale E. K. der Chlorion-Chlorelektrode den Wert 1,67 Volt haben. Dieser Wert gilt für 25°, doch ist der Temperaturkoëffizient klein, so dass man diesen Wert auch als bei 20° gültig ansehen darf.

Setzt man die obigen beiden Zahlenwerte in die Gleichungen (8), (9) und (10), resp. (1), (2) und (3) ein, so erhält man folgende Tabelle, da $\frac{RT}{F}\ln K = 0{,}20$ Volt ist:

$\pi_{\text{Elektrode}}-\pi_{\text{Elektrolyt}}$ für	Volt
Chlorion-Chlorelektrode	$+1{,}67+0{,}029\log\frac{Cl_2}{Cl'^2}$,
Chlor-Unterchlorigsäure-Elektrode	$+1{,}87+0{,}029\log\frac{HClO^2\cdot H^{\cdot 2}}{Cl_2}$,
Chlorion-Unterchlorigsäure-Elektrode	$+1{,}77+0{,}029\log\frac{HClO\cdot H^{\cdot}}{Cl'}$.

Diese Zahlen werfen einiges Licht auf die Messungen Müllers an Unterchlorigsäure-Elektroden. Der bequemeren Uebersicht halber habe ich seine Zahlen auf die angenommene theore-

als eine theoretische Tropfelektrode, kann man mithin auf folgende Weise ausdrücken:

$$\left.\begin{matrix}\pi_{Cu}-\pi_{\text{Lös.}}\\ \pi_{Cu}\leftarrow\pi_{\text{Lös.}}\\ \pi_{\text{Lös.}}\rightarrow\pi_{Cu}\end{matrix}\right\}=+0{,}6\text{ Volt, oder }\left.\begin{matrix}\pi_{\text{Lös.}}-\pi_{Cu}\\ \pi_{\text{Lös.}}\leftarrow\pi_{Cu}\\ \pi_{Cu}\rightarrow\pi_{\text{Lös.}}\end{matrix}\right\}=-0{,}6\text{ Volt.}$$

1) Die theoretische Tropfelektrode ist dadurch definiert, dass sie um 0,560 Volt negativer ist als eine Quecksilberelektrode, die in kalomelgesättigte normale Chlorkaliumlösung taucht.

1) Jakowkin drückt alle Konzentrationen in Millimolen pro Liter aus und findet bei 20°

$$\sqrt[3]{\frac{Cl'\cdot H^{\cdot}\cdot HClO}{Cl_2}}=7{,}30.$$

2) Zeitschr. phys. Chemie **40**, 158 (1902).

3) Ebenda **35**, 291 (1900).

tische Tropfelektrode umgerechnet, und zwar unter der Annahme, dass die Konzentration von Wasserstoffion in normaler Schwefelsäure = 0,5, in $^1/_{10}$ n. = 0,06 ist. Ich habe ferner in der vierten und fünften Kolumne die Konzentrationen von Chlor, resp. Chlorion (in Mol pro Liter) berechnet, welche anwesend sein müssten, wenn einmal die Elektrode nur als Chlor-Unterchlorigsäure-Elektrode (nach dem Schema *B*), das andere Mal nur als Chlorion-Unterchlorigsäure-Elektrode (nach dem Schema *C*) wirken würde.

$H^\cdot$	Konzentration $HClO$	Gemessene E. K. πElektrode - πFlüssigkeit	Berechnete Konzentration Cl_2 für *B*	Cl' für *C*
0,5	0,49	+ 1,85	0,29	0,00043
—	0,14	+ 1,86	0,01	0,000056
—	0,06	+ 1,85	0,0044	0,000053
—	0,005	+ 1,84	0,000067	0,00001
—	0,0005	+ 1,75	0,00085	0,0012
—	0,00005	+ 1,40	$1 \cdot 10^7$	$14 \cdot 10^7$
—	0,000005	+ 1,23	$7 \cdot 10^{10}$	$1 \cdot 10^{13}$
0,06	0,14	1,86	0,01	0,00035

Betrachtet man diese Zahlen, so sieht man ohne weiteres, dass die elektromotorischen Kräfte 1,75, resp. 1,40, resp. 1,23 Volt zu unmöglichen Konzentrationen von Chlor, resp. Chlorion führen, denn diese sind nicht nur grösser als die ursprünglich angewandten Konzentrationen der unterchlorigen Säure, sondern erreichen zum Teil auch dem Absolutwert nach unmögliche Beträge (mehr als millionenfach normal). Man muss also annehmen, dass in diesen Fällen aus irgend welchem Grunde die wirkliche Konzentration der unterchlorigen Säure viel kleiner war, als die (durch Verdünnen hergestellte) nominelle, in der zweiten Vertikalreihe angegebene[1]).

Es bleiben also die elektromotorischen Kräfte in der Nähe von 1,85 Volt zur Besprechung übrig. Hier führt wiederum die Annahme, dass die Elektrode wie eine Chlor-Unterchlorigsäure-Elektrode wirkt, zu unmöglichen, resp. äusserst unwahrscheinlichen Chlorkonzentrationen. Da die Konzentration einer bei Atmosphärendruck gesättigten Lösung etwa 0,06 Mol/Liter beträgt, so müssten die drei ersten Lösungen etwa fünffach übersättigt, resp. $^1/_6$ gesättigt, resp. $^1/_{24}$ gesättigt gewesen sein. Die erste Konzentration ist unmöglich, die andere, bei der von Müller verwendeten Vorbehandlung (Durchblasen von Luft während 10 Minuten), äusserst unwahrscheinlich.

Es bleibt nur die Annahme übrig, dass die Elektrode (in der Nähe von 1,85 Volt) als Chlorion-Unterchlorigsäure-Elektrode wirkt, und dass die Konzentration des Chlorions klein, aber angenähert proportional der Konzentration der verwendeten unterchlorigen Säure war. Diese Annahme ist durchaus wahrscheinlich: Unterchlorige Säure zerfällt ja freiwillig in Chlorsäure und Chlor, resp. Salzsäure. Auch die von Müller verwendeten Ausgangslösungen hatten nach seinen Angaben stets zum Teil eine derartige Zersetzung erlitten. Das entstandene Chlor wurde durch Durchblasen von Luft entfernt, während die Salzsäure zum Teil übrig blieb. Deren Konzentration wird allerdings wesentlich von den zufälligen Herstellungsbedingungen abhängig sein, aber doch ceteris paribus der angewandten Konzentration der unterchlorigen Säure angenähert proportional gewesen sein.

Die Schlüsse, die Müller aus seinen Messungen zieht, unterscheiden sich wesentlich von den obigen. Müller sieht die Messungen bei 1,40 Volt und 1,75 Volt als die zuverlässigsten an und meint, dass innerhalb dieses Gebietes die Elektrode sich wie eine Chlorion-Unterchlorigsäure-Elektrode verhält. Die Konzentration des Chlorions nimmt er hierbei als konstant an, und zwar „gleich der des zur Verdünnung benutzten Wassers". Bei grösseren Konzentrationen der unterchlorigen Säure, also bei elektromotorischen Kräften in der Nähe von 1,85 Volt, soll die Elektrode wesentlich als Chlor-Unterchlorigsäure-Elektrode wirken.

Wie ersichtlich, lassen sich diese Schlüsse angesichts der Zahlen in der angeführten Tabelle kaum aufrecht erhalten. Es ist hier nicht der Ort, die Frage zu diskutieren, ob und wie weit hierdurch auch die anderen Schlussfolgerungen, die Müller aus seinen Messungen zieht, speziell die Deutung der verschiedenen Knickpunkte bei Chloridelektrolysen an glatten und platinierten Elektroden betroffen werden. Ich will daher zum Schluss nur mit ein paar Worten darauf

1) Es ist eine experimentell wohlbekannte Thatsache, dass die Nernstsche Formel scheinbar ihre Gültigkeit verliert, sobald die Gesamtkonzentration eines elektromotorisch wirksamen Stoffes unter etwa 0,001 n. sinkt. Ausgeschlossen sind hierbei u. a. die Fälle, wo durch Anwesenheit von Bodenkörpern oder komplexen Verbindungen u. s. w. für Nachlieferung gesorgt ist.

hinweisen, dass auch das elektromotorische Verhalten der Chlorsäure aus ihrem chemischen Verhalten mit einiger Annäherung vorausgesagt werden kann.

Aus der Thatsache, dass unterchlorige Säure (in saurer Lösung) fast vollständig in Chlorsäure und Chlor zerfällt, und dass der umgekehrte Vorgang nicht messbar erfolgt, ist, wie ich gezeigt habe (l. c.), zu schliessen, dass eine Chlor-Unterchlorigsäure-Elektrode

$$(Cl_2 + 2H_2O + 2F \rightleftarrows 2ClOH + 2H^{\cdot})$$

ein höheres normales Oxydationspotential als eine Chlor-Chloratelektrode

$$(Cl_2 + 6H_2O + 10F \rightleftarrows 2ClO'_3 + 12H^{\cdot})$$

hat, und diese wieder ein höheres als eine Unterchlorigsäure-Chloratelektrode

$$(ClHO + 2H_2O + 4F \rightleftarrows ClO'_3 + 5H^{\cdot}).$$

Aus der Thatsache, dass Chlorsäure in saurer Lösung Chlorion praktisch vollständig zu Chlor oxydiert, folgt anderseits, dass eine Chlor-Chloratelektrode

$$(Cl_2 + 6H_2O + 10F \rightleftarrows 2ClO'_3 + 12H^{\cdot})$$

ein höheres Oxydationspotential als eine Chlorion-Chloratelektrode

$$(Cl' + 3H_2O + 6F \rightleftarrows ClO'_3 + 6H^{\cdot})$$

hat, und diese wiederum ein höheres, als eine Chlorion-Chlorelektrode

$$(2Cl' + 2F \rightleftarrows Cl_2).$$

Im Anschluss an die Zahlen S. 602 ergiebt sich, dass die normale E. K. einer Unterchlorigsäure-Chloratelektrode etwa 1,65 Volt beträgt, die einer Chlorion-Chloratelektrode etwa 1,7 Volt, die einer Chlor-Chloratelektrode etwa 1,75 Volt. Diese Zahlen können natürlich nur als grobe Annäherungen gelten.

Leipzig, Juli 1902.

(Eingegangen: 20. Juli.)

IX. Hauptversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft

am 9. und 10. Mai 1902 zu Würzburg.

Vorträge.

Dritte Sitzung am Sonnabend, den 10. Mai, vormittags.

(Fortsetzung.)

Herr Tafel-Würzburg übergiebt zunächst dem Herrn Vorsitzenden für die Sammlung im Hofmann-Haus 400 g Hydroxylaminchlorhydrat, welche nach einem von ihm aufgefundenen Verfahren von der Firma C. F. Boehringer & Söhne in Mannheim-Waldhof durch elektrische Reduktion von Salpetersäure hergestellt worden sind, und schliesst daran seinen Vortrag.

Herr Prof. Dr. **J. Tafel**-Würzburg:

KATHODISCHE POLARISATION IN VERDÜNNTER SCHWEFELSÄURE.

Durch die ersten allgemeineren Ergebnisse meiner Arbeiten über die elektrolytische Reduktion schwer reduzierbarer Substanzen in schwefelsaurer Lösung ist mein Interesse auf die Höhe der Polarisation hingelenkt worden, welche an Kathoden verschiedenen Materials bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure auftritt. Gerade zu Beginn meiner Arbeiten hat Caspari für die schon seit langer Zeit ihrer Existenz nach bekannten Unterschiede der verschiedenen Kathodenmaterialien in dieser Beziehung ein Maass gefunden, indem er untersuchte, bei welchen Potentialdifferenzen zwischen Kathode und Elektrolyt die erste Wasserstoffbläschenbildung sichtbar sei. Er nannte das Plus seiner Befunde über die elektromotorische Kraft einer Wasserstoffelektrode in Normalschwefelsäure die Ueberspannung des betreffenden Metalls und es ergab sich, dass von den in reiner Schwefelsäure untersuchten Metallen das Blei und Quecksilber die höchsten Ueberspannungen zeigten, also die gleichen Metalle, welche ich zunächst als einzig geeignete Kathodenmaterialien zur Reduktion von Körpern, wie Caffeïn, nennen konnte. Nun war aber von vornherein nicht zu übersehen, inwieweit aus den Zahlen von

Caspari auf die Polarisationswerte, welche bei meinen Versuchen eine Rolle spielen konnten, geschlossen werden durfte, denn Caspari arbeitete an der untersten Stromgrenze, während bei meinen Reduktionsversuchen, welche einen greifbaren chemischen Effekt untersuchen wollen, erhebliche Stromdichten in Betracht kommen.

Ich habe mich daher bemüht, ein handliches Verfahren zu finden, um jene Polarisationswerte auch bei höheren Stromdichten zu messen; bei diesen etwas zeitraubenden Bemühungen hat mich Herr Karl Schmitz unterstützt. Nach einigen weniger gut geglückten Anläufen sind wir endlich bei der denkbar einfachsten Versuchsanordnung stehen geblieben. Ihre Anwendung gründet sich auf die Beobachtung, dass ein System, bestehend aus einer ziemlich grossen polierten Platinanode, verdünnter Schwefelsäure, und einer kleineren platinierten Platinkathode bei einer fixierten Stromstärke sehr rasch eine ganz bestimmte Klemmenspannung annimmt, welche stundenlang die gleiche bleibt, und sich nach einer Unterbrechung des Versuches bei Wiedereinstellung der vorherigen Stromstärke innerhalb weniger Minuten wieder herstellt.

Wir haben nun ein solches System in einem blanken Platintiegel, beschickt mit verdünnter Schwefelsäure, in welche eine cylindrische, unten halbkugelig endigende, platinierte Platinkathode in genau fixierter Stellung zum Tiegel eintaucht. Diese Form der Platinkathode lässt sich leicht und genau in jedem anderen Material reproduzieren. Hat man an dem System, welches behufs Temperaturregulierung von einem Wasserstrom umspült wird, für eine bestimmte Stromstärke die Klemmenspannung gemessen, so wird, wenn man die Platinkathode, wie es der Apparat unter Zuhilfenahme einiger Nebenapparate gestattet, in genau der gleichen Lage durch eine Bleikathode ersetzt, bei derselben Stromstärke die Klemmenspannung eine höhere sein, und und zwar, da sich weder an der Anode noch am Elektrolyten etwas ändert, eine um so viel höhere als die Mehrpolarisation der Bleikathode über die Platinkathode bei der betreffenden Stromdichte beträgt.

Ob sich thatsächlich während dieser Procedur weder im Elektrolyten, noch an der Anode etwas geändert hat, kann man jederzeit dadurch kontrollieren, dass man die Bleikathode wieder durch die Platinkathode ersetzt, wobei sich bejahenden Falles für die gleiche Stromstärke der ursprüngliche Klemmenspannungswert wieder einstellen muss.

Von dem Grade der Genauigkeit dieser Wiedereinstellung der „Platinwerte" ist die Brauchbarkeit des Verfahrens abhängig. Ich möchte daher denselben durch einen Auszug aus dem Protokoll einer in dem gleichen Elektrolyten besonders lange fortgesetzten Versuchsserie veranschaulichen.

Klemmenspannungen am Apparat mit platinierter Platinkathode.

bei	0,1	0,25	0,5	0,75	1,0	1,25	1,5	Amp.
Zu Beginn .	2,078	2,200	2,404	2,580	2,740	2,900	3,060	14,2°
	Polarisationsbestimmung an Silber							
Nach 45 Min.	2,078	—	2,402	—	2,740	—	3,060	14,3°
	Polarisationsbestimmung an Silber							
N. 2½ St. +	2,070	—	2,400	—	2,730	—	3,050	14,2°
	desgleichen							
N. 4½ St. +	2,066	2,212	2,400	—	2,724	—	3,045	14,2°
	desgleichen							
Nach 8 St. . .	2,068	2,210	2,400	2,570	4,735	2,900	3,060	14,2°

Zu Beginn dieses Versuchs wurden die „Platinwerte" bei verschiedenen Stromstärken eingestellt, hierauf wurde die Polarisation an einer Silberkathode bestimmt, dann die Platinwerte kontrolliert u. s. w. Bei den Polarisationsbestimmungen an Silberkathoden kommt es zuweilen vor, dass etwas Silber in den Elektrolyten eingeht. Man findet dann die Platinwerte etwas zu hoch, elektrolysiert man aber einige Minuten, so schlägt sich das Silber auf der Platinkathode nieder. Wenn man dann diese in konzentrierte Salpetersäure taucht, hierauf sorgfältig mit verdünnter Schwefelsäure abspült und wieder in den Apparat einsetzt, so findet man die ursprünglichen Werte wieder. Auf diese Weise sind die beiden mit einem Kreuz bezeichneten Platinwertgruppen erhalten werden.

Die mitgeteilten Zahlen zeigen, dass das Verfahren thatsächlich zur Bestimmung des Ueberschusses der Polarisation an einer beliebigen Kathode über diejenige an einer Platinkathode unter den gleichen Stromverhältnissen geeignet ist, wobei der Fehler in günstigen Fällen kaum einige $^1/_{1000}$ Volt überschreiten dürfte. Das Resultat lässt sich direkt am Voltmeter

ablesen, und auch eine etwaige Aenderung der Polarisation während des Versuches lässt sich, wenn nur für fortwährende Regulierung des Stromes gesorgt ist, ständig an der Bewegung des Voltmeterzeigers verfolgen. Die Polarisation an einer platinierten Platinelektrode wird sich mittels der Haber-Lugginschen Methode unschwer für die verschiedenen Stromdichten feststellen lassen, so dass dann auch die Gesamtpolarisation angegeben werden kann.

Für meine speziellen Zwecke bietet das Verfahren den willkommenen Vorzug, dass es das Intregal der Polarisation über die ganze benetzte Fläche der Kathode hinweg kennen lehrt, und dass es auf Kathodenformen angewendet werden kann, welche auch für die Untersuchung der elektrolytischen Reduktionsenergie dieser Kathoden nach der von mir ausgearbeiteten Methode dienen können.

Ich bin ausser stande, die bisherigen Resultate unserer Untersuchungen, bei der mir seit einem halben Jahre die Mitarbeit des Herrn Kurt Naumann ausserordentlich förderlich ist, in wenigen Minuten zu schildern. Dazu liegen die Verhältnisse zu kompliziert. Ich will nur noch an einem Beispiel zeigen, wie sich die neue Methode mit meinem Verfahren zur Beobachtung des elektrolytischen Reduktionsverlaufs kombinieren lässt.

An einer „präparierten" Bleikathode wurde einmal die Ueberspannung bei 12,5 Amp/qdm Stromdichte abnorm nieder zu 0,69 Volt gefunden. Nun wurde diese Elektrode in den Kathodenraum eines Elektrolyseurs gebracht, welcher eine schwefelsaure Caffeïnlösung enthielt, und die Elektrolyse mit ungefähr der gleichen Stromdichte, bei welcher die Polarisation in Schwefelsäure bestimmt worden war, in Gang gesetzt. Die Beobachtung des aus dem Elektrolyseur pro Minute entweichenden Wasserstoffs zeigte, dass im ersten Moment, entsprechend der niederen Ueberspannung der Kathode, keine Reduktion des Caffeïns statthatte. Aber sehr bald setzte eine solche ein, und ging nach 15 Minuten durch ein Maximum, um dann (nach Maassgabe der Abnahme der Caffeïnkonzentration) wieder zu sinken. Nun wurde die Kathode bei geschlossenem Strom herausgenommen, mit Schwefelsäure abgespült und wieder in den Polarisationsapparat eingesetzt. Die Polarisation zeigte sich jetzt viel höher, und hatte zuerst den für eine Bleikathode normalen Wert 1,16 Volt, schickte sich aber alsbald wieder zum Fallen an. Mit dem Ueberspannungswert 1,42 wurde die Elektrode wieder in die Caffeïnlösung eingeführt, und diese weiter elektrolysiert. Die Reduktion setzte mit einem etwas höheren Werte der Stromausbeute ein, als er vorher gerade vor Abbrechen der Reduktion beobachtet worden war, aber im allgemeinen war doch die weitere Reduktionsverlaufskurve die normale Fortsetzung des dem ersten Reduktionsintervall enstprechenden Kurvenstücks. Das etwas höhere Einsetzen wird wohl Vorgängen zuzuschreiben sein, welche während der Ruhepause in der Kathodenflüssigkeit stattgehabt haben. Die Reduktion wurde nun weitergeführt und noch zweimal die Polarisation bestimmt, zuletzt nach 2 $^1/_2$ stündigem Fortgang der Reduktion, als die Caffeïnlösung nur mehr sehr geringe Konzentration hatte. Die Polarisation zeigte sich nicht wesentlich anders als zur Zeit, wo die Reduktion im flottesten Gange war, wendete sich aber jedesmal bei der Polarisationsbestimmung selbst zum Fallen.

Diese letzte Auseinandersetzung ist unversehens ein Beleg für die vorhin erwähnte Kompliziertheit der Polarisationsverhältnisse in solchen Fällen geworden. Aber gerade die Kombination der beiden Verfahren hat uns doch weiter kommen lassen, und so darf ich hoffen, in nicht zu ferner Zeit eine zusammenfassende Darstellung unserer Befunde veröffentlichen zu können.

Diskussion.

Vorsitzender: Ich nehme mit grosser Freude das Präparat für die Sammlung im Hofmann-Hause an.

Herr Bodenstein-Leipzig: Soviel ich den Herrn Vortragenden verstanden habe, hat er durch seine Versuche nachgewiesen, dass — vorausgesetzt, dass keine groben Aenderungen durch Fremdmetalle oder dergl. vorgekommen sind — dass dann der Zustand der Kathode sich nicht ändert, denn sie giebt immer dieselbe Spannung gegen Schwefelsäure. Nun glaube ich

aber, dass es von Interesse wäre, die Spannungen zu messen, die auftreten, während die Reduktion stattfindet. Wenn man die Kurven, die Professor Tafel in früheren Arbeiten gefunden hat, ausrechnet, so bekommt man eine sehr einfache Beziehung. Man bekommt eine Reaktion der ersten Ordnung, wenn man sie als Reaktionsgeschwindigkeit berechnet, und nun ist das nicht ganz leicht zu verstehen: Denn die Untersuchungen von Haber und anderseits die von Goldschmidt über elektrolytische Reduktionsgeschwindigkeiten — von aromatischen Nitrokörpern — gaben in beiden Fällen, sowohl die Versuche von Goldschmidt, wie die Versuche von Haber, andere Beziehungen. Ich kann darauf jetzt nicht eingehen. Ich habe es auch nicht so ganz genau im Kopfe. Nur meine ich, wäre es sehr interessant, festzustellen, ob während der Reduktion das Potential des Wasserstoffes in der Elektrode abhängt von der Konzentration des Caffeïns, also die Methode, die Professor Tafel soeben mitgeteilt hat, auch auf arbeitende Elemente anzuwenden oder die Kathodenspannung während der Reduktion des Caffeïns mit Hilfe der üblichen Methoden zu messen. Das ist noch nicht geschehen?

Herr Tafel-Würzburg: Die letztere Anregung liegt natürlich sehr nahe, aber sie stösst auf eine prinzipielle Schwierigkeit. Bei den grossen Stromdichten, die ich verwende, und welche überhaupt meine Versuche in der Versuchsanordnung prinzipiell von den Arbeiten des Herrn Kollegen Haber und auch einigen anderen Arbeiten, die in der letzten Zeit gemacht worden sind, unterscheiden, ist das unthunlich, weil sich die Zusammensetzung der Lösung während der Elektrolyse zu rasch ändert.

Herr Bodenstein-Leipzig: Ja, man könnte aber unterbrechen.

Herr Tafel-Würzburg: Jawohl, das habe ich auch gethan.

Herr Bodenstein-Leipzig: Die Unterbrechung thut ja keinen Schaden, denn sogar das Herübernehmen der Elektrode in Nachbargefässe und die damit verbundene grössere Unterbrechung bedingt keine Diskontinuität der Stromausbeutekurve. Also wenn Sie einen Moment unterbrechen und dann nach Ihrer Methode die Kathodenspannung messen, oder meinetwegen nach einer Kompensationsmethode — ich meine, das müsste sehr interessante Aufschlüsse geben.

Herr Nernst-Göttingen: Ich meine, die vom Kollegen Bodenstein angeregte Frage wird am einfachsten so zu entscheiden sein: Wirkt das Caffeïn depolarisierend oder nicht?

Herr Tafel-Würzburg: Es wirkt sehr stark depolarisierend.

Herr Nernst-Göttingen: Dann ist wohl die Frage beantwortet.

Herr Tafel-Würzburg: Ich habe noch die Erlaubnis des Herrn Vorsitzenden für eine ganz kurze Notiz, die sich allerdings nur an einige der Herren richtet, aber ich habe keine andere Gelegenheit, sie an die wenigen Herren zu bringen. Ich habe nämlich die Apparate, welche ich bei meinen Untersuchungen über die elektrolytische Reduktion verwende, in dem elektrolytischen Zimmer des chemischen Laboratoriums aufgestellt und würde sie gern den Herren, die auf demselben Gebiet arbeiten — die anderen Herren werden sich kaum dafür interessieren — zeigen.

Herr Prof. Dr. **F. Haber**-Karlsruhe:

ÜBER ALUMINIUMDARSTELLUNG[1].

Meine Herren! Es geschieht auf Wunsch unseres Herrn Präsidenten, dass ich Ihnen über das Aluminium hier einiges mündlich berichte, obwohl ich mit Herrn Dr. Geipert erst kürzlich in unserer Zeitschrift näher über den gleichen Gegenstand gehandelt habe. Ich habe mit der sehr wertvollen und hingebenden Unterstützung von Herrn Dr. Geipert zur Demonstration der Sache einige neue Versuche gemacht, deren Resultate Sie in diesen drei aufgeschlagenen Tiegeln vor sich sehen. Es ist mir dies möglich

1) Diesem Abdruck sind einige Daten beigefügt für deren Mitteilung ich beim mündlichen Vortrag keine Zeit fand. Haber.

geworden durch die Unterstützung der Grossh. Regierung und die Hilfe des Direktors unseres mechanisch-technischen Laboratoriums der Technischen Hochschule, des Herrn Hofrat Brauer, die mich in die Lage setzten, eine Dynamomaschine von 15 Volt und 375 Amp. während mehrerer Tage leihweise benutzen zu können. Die Fabrik künstlicher Kohlen von Dr. Albert Lessing in Nürnberg, die hier auf meine Bitte die Freundlichkeit gehabt, die Rohmaterialien für die Fabrikation künstlicher Kohlen — Petroleumkoke, Retortengraphit, Anthracit — auszustellen, hat mich neuerdings durch Ueberlassung einiger aschenarmer Anoden sehr zu Dank verbunden, und die Herren Gebr. Giulini, welche Thonerde für Aluminiumfabrikation erzeugen, haben die Güte gehabt, mir aus einer grösseren, sehr rein ausgefallenen Partie ihres Erzeugnisses 50 kg zu widmen. Eine Probe dieser Thonerde (B) sowie eine solche einer anderen deutschen Fabrik (A), die sich vorzugsweise der Thonerdefabrikation für Aluminiumdarstellung seit langem gewidmet hat, sehen Sie hier ausgestellt; ebenso mehrere Varietäten von künstlichem Kryolith.

Wenn ich nun in einem Wort zusammenfassen soll, was ich Ihnen, meine Herren, mitzuteilen habe, so möchte ich sagen: Die Herstellung eines reinen Aluminiums in Kohletiegeln durch feuerflüssige Elektrolyse der im grossen dafür benutzten Stoffe bietet weder Schwierigkeiten noch verborgene Besonderheiten. Obwohl diese Industrie seit vielen Jahren besteht und obwohl wir aus gelegentlichen Nachrichten, die in die litterarische Oeffentlichkeit gedrungen sind, wissen, dass dabei Kryolith und Thonerde in feuerflüssigem Zustande in Kohletrögen, die als Kathoden dienen, mit Kohleanoden elektrolytisch zersetzt werden, so liegt doch, wie denjenigen von Ihnen, meine Herren, die sich mit dem Gegenstande beschäftigt haben, bekannt ist, ein Schleier über der Sache. Es ist bisher entweder nicht mit Erfolg versucht oder doch nicht bekannt geworden, wie man in dieser Art in einem durch die Stromwärme flüssig gehaltenen Bade grössere zusammenhängende Massen reinen Aluminiums im kleinen machen kann, ja es ist direkt geleugnet worden, dass dies möglich ist, und es hat sich infolgedessen der Zweifel ausgebreitet, ob nicht wesentliche Bedingungen für das Gelingen der Aluminiumdarstellung im grossen maassgeblich seien, die man nicht kennt und die ohne Versuche im technischen Maassstabe vielleicht auch gar nicht herauszufinden wären. Ich habe mir danach nicht etwa die Aufgabe gestellt, einen neuen oder irgendwie verbesserten Weg der Aluminiumbereitung aufzufinden, sondern mich lediglich bemüht, durch Nachahmung des üblichen technischen Prozesses

Fig. 180.

im kleinen, die Gesichtspunkte klar zu stellen, die für sein Gelingen im grossen maassgebend sind und so jenen Schleier zu lüften.

Was die Anordnung der zu dieser Vorführung der Ergebnisse angestellten neueren Versuche anlangt, so wird diese durch Fig. 180 erläutert. Wie Sie erkennen, ist die Dynamomaschine ohne Zwischenschaltung eines Widerstandes mit den Elektroden verbunden. Die Dynamomaschine hat gesonderte Erregung, und die Stromregulierung erfolgte ausschliesslich durch deren Vergrösserung oder Verkleinerung. Dass es möglich war, in

dieser Art vielstündige Versuche zu machen, wird Ihnen, meine Herren, das beste Zeichen für den ruhigen und gleichförmigen Gang des Prozesses sein. Wie Sie aus der Figur erkennen, erlaubt ein Umschalter zu Beginn des Versuches den Strom einer Batterie von 120 Volt Spannung zum Einschmelzen des Bades für einige Minuten zu benutzen. In grösseren Verhältnissen wird man dieses Hilfsmittel entbehren können. Der Ofen ist derselbe, den ich früher mit Herrn Dr. Geipert[1]) beschrieben habe. Er ist sehr bequem und praktisch für diese Versuche. Aber man könnte ihn in vielen Details auch anders bauen. Wesentlich und neu für den angestrebten Zweck ist lediglich, dass er nicht nur eine Grobführung, sondern auch eine Feinführung der Anode erlaubt. Ich glaube, dass manche Bemühungen, die den meinigen analog waren, an der Verkennung dieser Bedingung gescheitert sein mögen. Im Grunde handelt es sich dabei um etwas Selbstverständliches. Wenn die Elektrolyse gut gehen soll, darf die Anode nicht weit von der Kathode abstehen. Als Kathode fungiert das zuwachsende Metall selbst, die Anode wird unter Kohlenoxydbildung weggefressen; man muss also den Abstand gemäss der Anzeige des Voltmeters und Ampèremeters immer nachregulieren, und wie soll man das mit einer Anodenführung machen, die nur grobe und ruckweise Verschiebung zulässt? Als Gefäss und zugleich als Kathode dient der früher beschriebene ausgehöhlte Kohleblock. Da seine Höhlung bei den hier verwendeten Exemplaren etwas zu tief war, ist ihr unterster Teil einfach mit festgekeilten Brocken von Kohle ausgefüttert und so auf die Dimensionen, die früher beschrieben wurden, gebracht. Wieder möchte ich hervorheben, dass man diese einfache Anordnung in sehr vielen Hinsichten vervollkommnen kann. Sie hat wesentlich darum Bedeutung, weil sie den technischen Gesichtspunkt kleinen Wärmeverlustes des Kohletiegels in einfacher Weise realisiert. Je mehr Wärme das Bad verliert, um so mehr Spannung muss man aufwenden, um es auf der erforderlichen Temperatur zu halten. Jede (grosse) Kalorie, die von dem Tiegelmaterial fortgeleitet und nach aussen an die Ofenumgebung abgegeben wird, bedeutet 1,16 Wattstunden, die zum Ersatz dieses Wärmeverlustes notwendig sind und ohne Nutzen für das Ausbringen im Bade aufgewandt werden müssen. Der dicke, in Asbestpappe gehüllte Kohleblock hält die Wärme gut zusammen. Auf Abstechen des Metalls ist der Kohleblock nicht eingerichtet. Das Abstechen ist aber bei der Aluminiumbereitung, bei der es schlechterdings nicht zweckmässig ist, dicke Metallschichten im Bade sich ansammeln zu lassen, überhaupt nicht angezeigt und meines Wissens auch nicht im grossen gebräuchlich. Das Metall wird durch Ausschöpfen aus dem Bade entfernt.

Ich will von der Ausführung der Versuche hernach reden und zunächst die Erzeugnisse besprechen.

Sie sehen, meine Herren, die Resultate dreier Versuche in diesen drei aufgespaltenen Tiegeln. Grosse Klumpen des Metalls erfüllen den unteren Raum des Tiegels, die Anode ist kegelförmig zugefressen. Diese Metallklumpen sind weiches, schneidbares, recht reines Aluminium. Das Metall von einem vierten Versuch macht Ihnen das anschaulich, denn es liegt Ihnen hier vor in Gestalt von gewalztem und gezogenem, feinem und starkem Draht und von dünn ausgewalztem Blech[1]).

---

1) Ich habe mit Herrn Dr. Geipert in unserer früheren Publikation die Abbildung und Beschreibung eines Rohrwiderstandes aufgenommen, weil, worauf ich aufmerksam gemacht wurde, diese einfache Einrichtung noch wenig bekannt. Aehnliche Konstruktionen sind hie und da schon vor längerer Zeit verwendet worden (Siehe diese Zeitschrift **1902**, 123). Ich selbst habe etwas anders gebaute Rohrwiderstände, bestehend aus parallelen Röhren, die einzeln Wasser-Zu- und -Ablauf hatten, im elektrotechnischen Versuchsraum der Badischen Staatsbahn 1894 oder 1895 gesehen. Wenn sich die Einrichtung wenig ausgebreitet hat, so ist jedenfalls in erster Linie wichtig, dass sie sich nur für kleine Spannungen eignen. Bei höheren Spannungen sind Erdschlüsse, wie in dieser Zeitschrift (**1902**, 124) zutreffend bemerkt wurde, zu schwer zu vermeiden. Dies gilt um so mehr, je mehr gesonderte Wasser-Zu- und -Abläufe man hat, während man anderseits Wasser-Zu- und Ablauf für jedes einzelne Rohr haben muss, wenn man mit der vernichteten Energie sehr weit gehen will.

1) Ich führe als Qualitätsmerkmal folgende Festigkeitsdaten der Proben an. Sämtliche Daten sind wie üblich Mittel aus zahlreichen nahe stimmenden Einzeldaten.

Draht von 0,57 qmm Querschnitt	19,6 kg	Zerreiss-
Blech von $^1/_3$ mm Dicke	18,1 „	Belastung
Blech von $^1/_2$ mm Dicke	19,57 „	pro qmm.

Ich möchte Sie, meine Herren, nun vorerst bitten, einem Punkte Ihre Aufmerksamkeit zu schenken, welcher meines Wissens noch nicht hervorgehoben worden ist. Sie sehen nämlich bei sorgsamer Betrachtung niemals, dass das Metall an der Kohlenwand des Tiegels in grösseren Stücken angewachsen wäre. Auch werden Sie keinen grösseren Aluminiumbrocken finden, an dem etwa ein Stück Kohle, das ja beim Erstarren von der Wand losgebröckelt sein könnte, festsässe. Die grossen Metallklumpen sind von der Tiegelwand stets durch eine dünne Haut fester Schmelze geschieden. Ich schliesse daraus, dass das massive Metall während der Elektrolyse die Kathode nicht benetzt. Vielleicht werden sie einwenden, dass jene dünne Schicht Schmelze sich nach Beendigung des Versuches beim Erkalten zwischen Metall und Tiegel gedrängt hat. Das ist aber schwer glaublich. Eine wirklich benetzende und sonach durch Adhäsion an der Kohle haftende Schicht des Metalls würde sich beim Erstarren nicht so vollständig und so sauber von ihr abheben. Es ist namentlich zu beachten, dass die Temperatur der Massen im Bade nicht sehr hoch über ihrem Erstarrungspunkte liegt. Sehr grosse Temperaturänderungen, welche die Adhäsionsverhältnisse umgestalten können, finden also zwischen dem Aufhören der Elektrolyse und dem Beginn des Gefrierens nicht statt. Aber es ist anderseits klar, dass diese grossen Metallmassen nicht ohne Berührung mit der Kathode sein können, von der sie ja den Strom empfangen. Ich glaube, man hat sich vorzustellen, dass diese Berührung sich auf eine Anzahl kleiner Flächenelemente beschränkt, die ich Strombrücken nennen möchte. Es entstehen zunächst vielfältig an der Kathode ganz kleine Kügelchen von Metall. Die wachsen an der der Anode zugekehrten Oberfläche, aber sie breiten sich an der Basis, die an der Kohle ansitzt, nicht erheblich aus. Die an den benachbarten Punkten entstehenden Kugeln vereinigen sich im Grösserwerden. Entferntere wachsen mit ihren Nachbarn zu grösseren selbständigen Klumpen zusammen. Neben den grossen Brocken finden Sie nun namentlich an den Seitenwänden zahllose kleine und kleinste Kügelchen, welche entweder zu wenig vom Strome getroffen wurden, um zu wachsen, oder erst kurz vor Unterbrechung des Stromes zu wachsen begonnen haben.

Die Ausbildung dieser Strombrücken und die Nichtbenetzung der Kathode von seiten des massiv abgeschiedenen Metalls kann nicht wunder nehmen. Denn da die Kathode dem Bade Wärme entzieht, so kann die Entstehung einer dünnen, halbfesten Haut von Schmelze rings um die anwachsenden einzelnen Metallpartikeln wohl leicht erfolgen. Auch mag sie unterstützt werden durch die Bildung einer feinen gelben Haut von Aluminiumcarbid, die Sie, meine Herren, vielfach an der Grenze des Tiegels gegen die Schmelze wahrnehmen. Ich habe früher geglaubt, dieser gelbe Beschlag von Aluminiumcarbid entstände nur während des Einschmelzens mit dem Lichtbogen. Ich bin darin zweifelhaft geworden, da er auch an Wandstellen der oberen Badhälfte beobachtet wird, welche der Lichtbogen beim Einschmelzen nicht gut berührt haben kann. Ich kann auch nicht finden, dass es Schwierigkeiten hätte zu glauben, dass an heissen Badstellen an der Kohle aufsitzende feine Aluminiumpartikeln in der Berührungszone Carbid bilden. Man trifft oft am Schmelzrande Metallkügelchen, die auf der Wandseite etwas gelbes Carbid tragen, und es ist schwer zu glauben, dass diese nach neunstündiger Elektrolyse vorgefundenen Partikeln noch von den ersten fünf Minuten des Versuches — also von der Periode der Arbeit mit dem Lichtbogen — herrühren.

Wenn das Metall die Kathode benetzte und das entstehende Carbid sich im Metall auflöste, so wäre freilich jene Kohlenstoffaufnahme durch das Aluminium unvermeidlich, die man früher sich immer als empfindliche Störung bei der Arbeit in Kohletiegeln vorgestellt hat. Aber gerade diese Erscheinungen der Lösung des Carbides im Metall und der Benetzung der Kathode durch das Metall kommen, wie Sie, meine Herren, sehen, normalerweise gar nicht zu stande, und so ist die Bildung des Carbides, das, wie man mir gesagt hat, auch im Grossbetriebe in verwandter Art auftritt, nur eine geringfügige und vielleicht — so paradox das klingt — für die Gewinnung reinen, kohlen-

Die Dehnung bei der Zerreissbelastung wurde bei den Zerreissversuchen mit dem $^1/_3$ mm starken Blech zu 1,0% bis 1,4%, im Mittel zu 1,1% bestimmt.

stoffarmen Metalls recht nützliche Nebenerscheinung.

Lassen Sie mich nun Ihre Aufmerksamkeit auf die Anoden richten. Zweierlei wird Ihnen auffallen: einmal die Zerfressung des ins Bad tauchenden Endes, dann die Zermürbung der Partie, welche dicht über der Grenze liegt, bis zu der die Schmelze sich hinaufgezogen hat. Während die Kohlenanode im oberen Teil so hart geblieben ist, als sie war — und sie muss sehr hart gepresst und gebrannt sein, um brauchbar zu sein —, kann man dort, wo die graue Kruste anhängender Schmelze beginnt, rings herum mit dem Fingernagel eine mehrere Millimeter tiefe Rinne auskratzen. Diese beiden Eigentümlichkeiten sind stets zu beobachten. Ich schliesse daraus, dass man technisch mit einem häufigen Auswechseln der Anoden zu rechnen hat. Man wird sie also in der Technik schwerlich länger machen als die hier Ihnen vorliegenden Stücke, die 350 mm Länge bei 38,5 qcm Querschnitt haben. Wenn man solche Anoden etwa täglich auswechselt, wird man nur ein mässiges Quantum unbenutzter Enden haben, die man zerkleinern und zur Herstellung neuer Anoden verwenden kann. Auch ist dann der Spannungsverlust in den Anoden nicht gar zu gross.

Es ist das ein Punkt, den man nicht ganz vernachlässigen darf. Ich habe mehrfach den Spannungsverlust zwischen dem oberen Ende dieser Anoden und der Partie gemessen, die vom anhaftenden Elektrolyten nicht mehr berührt wurde. Das waren $^2/_3$ Volt während der Elektrolyse, d. h. etwa 8 % der Gesamtspannung, die benötigt wurde. Das entspricht 8 % der Energie, die verschwendet sind, weil sie weder das Bad heizen, noch die Elektrolyse fördern und man wird diesen Verlust gern recht klein halten, indem man die Anoden kurz wählt. Nun ist freilich zu beachten, dass sich dieser Spannungsverlust ohnehin geringer stellt, wenn man die Anodenstromdichte kleiner wählt, und dies muss ich nach den gemachten Erfahrungen lebhaft befürworten. Ich würde empfehlen, die Hälfte des Betrages zu wählen, den ich meist benutzt habe, nämlich 5 Amp/qcm statt der von mir meist verwendeten 10 Amp/qcm. Wenn das Bad etwas grösser wird, wird man dabei noch immer ohne Einfrieren arbeiten können und nicht nur eine kleinere Spannung, sondern auch andere Vorteile haben, von denen noch zu reden sein wird. Man muss überhaupt mehr auf die Anodenstromdichte als auf die Kathodenstromdichte Gewicht legen, so überraschend das klingt, und zwar aus einem Gesichtspunkte, den die Art der Aluminiumbildung mit sich bringt. Wenn das Aluminium sich als eine benetzende Schicht auf dem Tiegelboden ausbreitete, so könnte man mit der auf den Tiegelboden bezogenen kathodischen Stromdichte als mit einer klaren Grösse rechnen, aber das Metall wächst, wie ich erläutert habe, in Klumpen hoch, die mit Strombrücken an der Kathode hängen. Seine der Anode zuwachsende Oberfläche ist also Kathode und die Grösse dieser muss naturgemäss an sich wechseln und zufolge ungleichen Abstandes ihrer Teile von der Anode auch recht ungleich von Stromlinien bestrahlt werden. Die auf den Tiegelboden und ebenso die auf den Tiegelquerschnitt berechnete Stromdichte ist also eine sehr rohe Annäherung an den wahren Betrag, der auf die wachsenden Aluminiumkugeln trifft. Man kann auch meines Erachtens mit der Angabe dieses Wertes nicht viel gewinnen, denn wenn man in demselben Tiegel unter gleichen Bedingungen mit einer dreimal kleineren Anode arbeiten wollte, so bliebe die Stromdichte bezogen auf den Kathodenquerschnitt oder Badquerschnitt, gleich. In Wahrheit aber wären die Verhältnisse ganz anders, denn da die Anode sehr dicht über dem zuwachsenden Metall steht, so streuen die Stromlinien nicht gleichmässig über den Tiegelboden und die unteren Wandpartieen, sondern bleiben ziemlich zusammen und bestrahlen vornehmlich eine Zone, deren Ausdehnung dem Anodenquerschnitt ähnlich ist. Deswegen muss man auch auf die Anodenstromdichte Gewicht legen, die auch noch wegen ihrer Bedeutung für die Wärmeverteilung im Bade von Belang ist.

Ich komme nun zur Ausführung der Versuche.

In der Höhlung des Kohleblocks schmilzt man mit dem Lichtbogen 1 kg Kryolith und 150 bis 200 g Thonerde ein. Das ist in wenigen Minuten gethan. Nun senkt man unter Benutzung einer Marke, die man sich vorher an der Anodenführungsstange gemacht hat, die Anode so tief ins Bad, dass sie höchstens 1 cm

von dem Tiegelboden absteht. Die Elektrolyse verläuft jetzt bei 330 bis 350 Amp. und 8 Volt ungemein schön und ruhig. Ich habe früher mit Herrn Geipert beschrieben, dass sich nach fünfstündiger Elektrolyse die Versuche nicht gut fortführen liessen, weil die Anode sich zufrass, und bei der geringen Schicht der Schmelze nicht ohne Kurzschluss so tief eingesenkt werden konnte, dass 300 Amp. bei 10 Volt und darunter durch das Bad gegangen wären. Wir haben uns diesmal bemüht, längere Elektrolysen durchzuführen, und sind ohne Schwierigkeit dazu gelangt, während der grössten, aus äusseren Gründen möglichen Versuchszeit, nämlich 9 Stunden lang, die Elektrolyse in völlig ruhigem Gang durchzuführen. Dabei wich die Spannung nicht aus den Grenzen von 7 bis 9 Volt, und der Strom variierte von 300 bis 390 Amp. Die Spannung, die langsam auf und nieder wogte, betrug während der letzten Stunden, wie während der ersten im Mittel 8 Volt, gemessen zwischen dem oberen Ende der Anode und dem Kohleblock, entsprechend $7\,^1/_3$ Volt zwischen dem unangegriffenen, von der Schmelze unbenetzten unteren Stück der Anode (etwa 4 cm über dem Bade) und dem Block. Danach kann ich meine frühere Schätzung der erforderlichen Spannung weiter erniedrigen. Da, wie ich schon erwähnte, wir unzweifelhaft mit zu hohem Strom gearbeitet und darum mehr Spannung als notwendig aufgewandt haben, wird man insbesondere in grösserem Maassstabe sicher mit weniger als 7 Volt, schätzungsweise mit 6 Volt ausreichen. Wir haben die längere Dauer der Elektrolyse ermöglicht, indem wir die Badmasse etwas vermehrten, so dass die Anode sich tiefer einsenken liess. Wir erzielten diese Vermehrung successive durch stündliches Zutragen von 200 g Kryolith und 130 bis 160 g Thonerde. Zur Deckung des Verdampfverlustes würde ein kleiner Bruchteil dieser Kryolithmenge genügt haben. Nicht reine Thonerde, sondern Thonerde im Gemenge mit etwas Kryolith nachzutragen, ist stets zu empfehlen. Gleichzeitig haben wir Gewicht darauf gelegt, die Anode recht nahe an die Kathode heran zu bringen. Ich muss aber gestehen, dass es meines Erachtens nicht zweckmässig ist, mit stark zugefressenen Anoden den Fortgang der Elektrolyse durch diese Mittel zu erzwingen, und dass ein Auswechseln der Anode viel empfehlenswerter erscheint.

Ich bemerke noch, dass die Kohleblöcke bei neunstündiger Elektrolyse öfters Risse bekommen, während sie früher bei fünfstündiger Arbeit gut aushielten. Es liegt wohl klar zu Tage, dass an so grossen Stücken von vergleichsweise komplizierter Form schliesslich durch die thermische Beanspruchung grössere Zugkräfte auftreten, die bei einem aus einzelnen Kohleziegeln gebauten Trog nicht in Betracht kommen. Uebrigens waren diese Risse stets klein und störten den Fortgang der Elektrolyse nicht. Nur kann man einen solchen Tiegel nicht wiederholt benutzen, da er beim Erkalten und Herausschlagen der Masse weiter aufreisst. Auch darin liegt eine Analogie zu den technischen Verhältnissen, denn, wenn ich recht berichtet bin, ist für die industriellen Kohletröge nicht der Betrieb, sondern das Abstellen ruinös.

Was den Thonerdegehalt des Bades anlangt, so wurde er diesmal eigens etwas kleiner gewählt, so dass die Thonerde im Bade nicht $^1/_3$, sondern schätzungsweise $^1/_6$ der Masse betrug. Ich habe nicht finden können, dass dies in den Strom- und Spannungsverlusten einen irgend auffälligen Unterschied macht. Wohl gewährt die Elektrolyse ein sehr abweichendes Bild, wenn es an Thonerde ganz fehlt, aber wie in so vielen anderen Fällen ist auch hier ein genau bestimmter Prozentgehalt des zu zerlegenden Stoffes im Bade nicht erforderlich. Um den Einfluss zu sehen, den die Thonerde übt, wurde dieser Kryolith B, dessen Analyse ich später gebe, und der reichlich überschüssiges Fluoraluminium enthält, eingeschmolzen und eine Zeit lang ohne Thonerdezusatz elektrolysiert. Es gingen da 320 Amp. bei 12 Volt durch das Bad. Nachdem Thonerde zugesetzt war und sich im Bade gelöst hatte, konnte bei der Spannung von 8 Volt ein Strom von 350 Amp. durch das Bad gesandt werden. Im Zusammenhang mit den in der Litteratur verbreiteten Angaben lehrt dieser Versuch, dass die Zersetzung der Fluoride schwerer vor sich geht als die des Oxydes. Immerhin würden wir nach dem Prinzip, den Gehalt an dem zu zersetzenden Stoff im Bade recht hoch zu nehmen, mit grösserem Thonerdezusatz gearbeitet haben, wenn wir nicht angesichts der beschränkten Zahl von Versuchstagen gefürchtet

hätten, einen Versuch durch Ueberfütterung des Bades mit Thonerde zu verlieren. Diese Ueberfütterung bringt eine sehr charakteristische Störung, die besonders mit dichter Thonerde zu gewärtigen ist. Die Thonerde kommt in sehr verschiedenem physikalischen Zustand in den Verkehr, wie man deutlich sieht, wenn man ein lose damit vollgeschüttetes Hohlmaass wiegt. Die eine Qualität ist dichter und schwerer, die andere lockerer und leichter. Lockere Thonerde löst sich rascher im Bade, dichte ruft, unvorsichtig eingetragen, leicht ein Dickwerden der Badmasse im unteren Teil hervor. Es bildet sich dann am Boden ein zäher Kuchen, die Stromlinien biegen seitlich aus, die elektrische Heizung kommt dieser Bodenschicht also nicht mehr zu gute, und sie erstarrt. Ein solches Bad ist kaum mehr in Ordnung zu bringen. Das Hinabsenken der Anode bis sie aufstösst, ist resultatlos, die Elektrolyse spielt zwischen den Seitenwänden des Tiegels und der Anode, und man kommt nicht zu brauchbarem Betrieb. Bei vorsichtigem Zutragen der Thonerde kann man mit dem dichten Material ebenso gut wie mit dem lockeren arbeiten.

Ich habe, um die Störungen, die uns begegnet sind, zu erschöpfen, noch eines Umstandes zu erwähnen. Es ist in einigen Fällen vorgekommen, dass der Strom plötzlich fiel und die Spannung stieg. Da bewährte sich das denkbar einfachste Hilfsmittel: Die Anode wurde vorübergehend etwas gehoben und der Strom abgestellt. Wenn nach einigen Sekunden die Anode wieder gesenkt und der Strom langsam eingeschaltet wurde, lief die Elektrolyse ruhig weiter. Ich verstehe die Störung und ihre Beseitigung dahin, dass ein grösserer Aluminiumbrocken durch die Wallungen des Bades vorübergehend von seinen Strombrücken abriss. Beruhigen sich die Wallungen durch die vorübergehende Stromunterbrechung, so setzt er sich an benachbarte Kügelchen an, die ihm als neue Strombrücken dienen.

Was die Menge der stündlich nachgetragenen Thonerde anlangt, so ist diese kleiner gewählt worden, als der Ersatz des verbrauchten Aluminiumoxydes bei quantitativer Stromausbeute erfordert hätte. 2,97 Amp.-Stunden liefern nach der Theorie 1 g Aluminium, so dass für 100 Amp.-Stunden bei theoretischem Ausbringen an Metall 63,5 g Thonerde dem Bade zugefügt werden müssen. Indem wir bei einer Stromstärke von 330 Amp. stündlich 130 bis 160 g Thonerde zutrugen, ersetzten wir den Thonerdeverbrauch bei 60 bis 75% Ausbeute. Auf eine höhere Stromausbeute war bei den Arbeitsbedingungen (Stromdichte, Badgrösse) nach den früheren Versuchen von Geipert und mir jedenfalls nicht zu rechnen. Ich habe bisher keine Gelegenheit gehabt, Versuche anzustellen, wie hoch man die Stromausbeute bei der Aluminiumbereitung treiben kann, denn ich habe mich bei den wenigen diesmal angestellten Versuchen darauf beschränken müssen, zu zeigen, dass die Elektrolyse sicher, glatt, dauernd und mit kleiner Spannung durchführbar ist. Aber ich möchte einige Erfahrungen über die Ursachen des Stromverlustes mitteilen. Das Metall, das Sie, meine Herren, hier ausgewalzt sehen, stammt von einem durchaus glatt verlaufenen neunstündigen Versuch, bei dem die Badspannung im Mittel $7\,^1/_3$ Volt war. Die mittlere Stromstärke betrug 337 Amp. Der Versuch lieferte statt der theoretisch berechneten 1040 g nur 300 g Aluminium. Wo waren jene 740 g Aluminium hingekommen? Waren sie in der Schmelze aufgestiegen nnd an der Badoberfläche verbrannt? Wenn in den 9 Stunden 740 g Metall an der Oberfläche der Schmelze verbrannt wären, so würde der Prozess das Bild eines andauernden Feuerwerks gegeben haben. Davon war auch nicht im allerentferntesten die Rede. Hatte das Metall mit dem Elektrolyten oder mit der Tiegelwand in erheblichem Umfange unter Bildung von Aluminiumverbindungen reagiert? Davon war wieder keine Rede. Die Carbidmenge war minimal, und für ein Suboxyd oder Subfluorid des Aluminiums in der Schmelze fehlte jeder Hinweis. Sonach sind jene theoretischen 1040 g nie entstanden. Das lässt sich auch direkt beweisen. Die Anode wog nämlich vor dem Versuch in gut getrocknetem Zustand nur rund 290 g mehr als nach Versuchsschluss. Natürlich wurde die anhaftende Schmelze vor dem Wägen der benutzten Anode möglichst abgekratzt. Es ist also pro Gramm Aluminium fast 1 g Anodenkohle verzehrt worden.

Die Theorie fordert nach der Gleichung

$$Al_2O_3 + 3\,C = 2\,Al + 3\,CO.$$

für 1 g Aluminium $^2/_3$ g Anodenkohle. Dabei

ist dann zu beachten, dass ein klein wenig der Anodenkohle wohl auch bei dem langen Versuch direkt verbrennt. Ich bemerke, dass ich $>$ 1 g Anodenverbrauch für 1 g Aluminium nie beobachtet habe. Der Anodenverbrauch ist also nicht viel höher, als der Theorie nach für 300 g Aluminium zu erwarten wäre, und weit geringer als er sein müsste, wenn 1040 g Aluminium durch die elektrolytische Zersetzung der Thonerde gemäss obiger Gleichung entstanden wären. Es liegt also so, dass eine der bei der Elektrolyse geschmolzener Salze so häufig vorkommenden scheinbaren Ausnahmen vom Faradayschen Gesetz stattfindet. Diese erklären sich bekanntlich durch elektrische Konvektion, die Lorenz bei geschmolzenen Bädern eingehend studiert hat[1]). Der Fall ist der gleiche, wie bei der Elektrolyse wässeriger Salzsäure, wo anodisch entbundenes Chlor an der Kathode wieder zu Salzsäure reduziert wird, wenn es hinüberdiffundiert. Das kathodisch abgeschiedene Aluminium gelangt zum Teil in die Anode zurück und geht dort unter Depolarisation derselben wieder in Thonerde über, so dass der elektrochemische Effekt des Stromdurchganges sich entsprechend vermindert. Man kann nur zweifeln, ob es grössere Brocken des Metalles sind, die dieses Schicksal erfahren, oder jene eigentümlichen feinen Nebel desselben, die Lorenz und seine Schüler in zahlreichen Fällen nachgewiesen und studiert haben. Ich hege kein Bedenken, mich für die letzteren zu entscheiden, nicht nur wegen der Analogie zu den Lorenzschen Fällen, sondern auch weil grobe und demgemäss nur gelegentlich der Anode zugeführte Aluminiumstücke ruckweise Aenderung von Strom und Spannung erwarten lassen, die bei diesem Versuch nie auftraten. Sobald man die Sache einmal unter diesem Gesichtswinkel ansieht, werden die Stromverluste sehr verständlich. Eine dicht über der Kathode stehende Anode und ein (durch Kohlenoxydbildung) bewegtes Bad sind nach Lorenz die denkbar günstigsten Bedingungen für Stromverluste durch Metallnebel. Zugleich hat aber Lorenz gezeigt, dass diese Stromverluste mit der Dampfspannung der Metalle nahe zusammenhängen. Das Aluminium ist nun sehr schwer flüchtig, und das erklärt, dass die Stromverluste durch die Nebel ziemlich klein sind, wenn das Bad nicht zu heiss ist. Je heisser es wird, um so günstiger liegen die Bedingungen für starke Nebelbildung und um so grösser werden die dadurch bedingten Stromverluste. Auf das Tiefhalten der Temperatur ist somit ein Hauptnachdruck zu legen. Das Gewicht dieses Momentes wird durch die Ueberlegung verstärkt, dass der Verdampfverlust mit der Temperatur wächst. Was verdampft, sind Fluoride. Ihr Entweichen bedeutet auf der einen Seite Verlust an Material und kann auf der anderen Seite die Anlieger der Fabrik auf das empfindlichste belästigen. Schliesslich wird die niedrige Temperatur gefordert durch das Bedürfnis nach kleinem Energieverbrauch. Man ist hier leicht zu einem Trugschluss verführt. Die Elektrolyte leiten im allgemeinen besser, je heisser sie sind. Man könnte also meinen, dass man bei höherer Temperatur weniger Spannung braucht, weil der Badwiderstand geringer ist. Dieser Gesichtspunkt käme aber nur in Frage, wenn das Bad durch äussere Wärmezufuhr geheizt würde. Bei der Aluminiumbereitung fällt der Schwerpunkt aber darauf, dass das Bad ohne äussere Erwärmung durch die Stromwärme allein auf seiner Temperatur erhalten werden muss. Nun müssen die Verluste durch Wärmetransport (heisses Kohlenoxyd), Wärmeleitung (durch die Anode und den Tiegel), Wärmestrahlung (von der Badoberfläche in die freie Umgebung) dauernd durch Wärmezufuhr kompensiert werden. Diese Wärmezufuhr konsumiert nun den Hauptanteil der aufgewandten elektrischen Energie. Der Unterschied im Energiegehalt von $Al_2 + 3\,CO$, verglichen mit $Al_2O_3 + 3\,C$ bei Rotglut ist jedenfalls nicht besonders gross, so dass der Anteil der elektrischen Energie, der ergochemisch ausgenutzt wird, ganz zurücktritt gegenüber dem, welchen wir in Wärme verwandeln müssen, um den Prozess in Gang zu erhalten. Die Wärmezufuhr aber, welche erforderlich ist, um das Bad auf einer bestimmten Temperatur zu erhalten, wächst mit dieser Temperatur, und zwar, da es sich nicht nur um Leitungs-, sondern auch um Strahlungsverlust handelt, noch rascher als die Temperatur selbst. Da die elektrische Energie diese Verluste decken muss, so wächst also auch der Energiebedarf mit der Temperatur.

1) Diese Zeitschrift 7, 753 (1901).

Damit ist der Hauptgesichtspunkt für eine zweckmässige Aluminiumbereitung gegeben: Die Wärmeverluste recht klein, die Temperatur recht tief halten. Geht viel Wärme verloren, während die Temperatur tief ist, so wird sich die Stromausbeute günstig, aber die Spannung zu hoch gestalten, geht wenig Wärme verloren, während die Temperatur zu hoch ist, so wird die Stromausbeute sinken, während der Spannungsanstieg durch die depolarisierende Wirkung der stärker auftretenden Metallnebel auf die Anode einigermaassen kompensiert werden mag. In jedem Falle wird der Energieverbrauch grösser. Nun hängt ceteris paribus die Temperatur an der Stromstärke, die man in das Bad schickt und somit an der Anodenstromdichte, die ich schon zuvor aus diesem Grunde nicht zu hoch zu wählen empfahl.

Lassen Sie mich, meine Herren, noch einige analytische Ziffern anführen. Die beiden Qualitäten künstlichen Kryoliths, die Sie hier sehen, enthalten in Prozenten

	A	B
AlF_3	45,77	50,70
NaF	52,04	46,78
Trockenverlust (H_2O)	1,68	1,93

Der Trockenverlust wurde durch Erhitzen auf 110°, danach auf 200°, der Aluminiumgehalt durch Aufschluss mit Schwefelsäure und Fällung der Thonerde mit Ammoniak, der Natriumgehalt als Natriumsulfat nach Abscheidung der Thonerde bestimmt. Die Analysen wurden mehrfach ausgeführt. Es berechnet sich danach

A	B
AlF_3, 2,28 NaF	AlF_3, 1,86 NaF

oder in anderer Ausdrucksweise

1 AlF_6Na_3 (Kryolith) 0,316 AlF_3	1 AlF_6Na_3 (Kryolith). 0,613 AlF_3

Mit beiden Qualitäten liess sich gut arbeiten.

Herr Dr. Hans Goldschmidt hat mich zu Dank verpflichtet, indem er meiner Aufmerksamkeit die Frage des Siliciumgehaltes im Aluminium naherückte. Es sind da zwei Gesichtspunkte zu unterscheiden: die Herkunft des Siliciums und die Art, wie es sich an der Fällung beteiligt. Was die Herkunft des Siliciums anlangt, so kann es nicht zweifelhaft sein, dass es meist aus den Anoden stammt. Es ist gewiss möglich, dass kieselsäurereiche Thonerde und kieselsäurereicher Kryolith verwendet werden. Aber das sind leicht vermeidbare Quellen der Siliciumverunreinigung, denn der Kryolithverbrauch beträgt meines Wissens im grossen nur einige Prozent vom Aluminiumausbringen, so dass er schon recht kieselsäurehaltig sein muss, um den Siliciumgehalt des gebrauchten Metalles merklich zu erhöhen. Auch ist der künstliche Kryolith mit kleinem Kieselsäuregehalt im Handel leicht zu haben. Was die Thonerde anlangt, so muss man das Aequivalent des ausgebrachten Metalles dem Bade immer neu zuführen. Enthält die Thonerde 0,1 % SiO_2, so werden für jedes Kilogramm des Aluminiums, das man aus dem Bade gewinnt, 1,885 kg Thonerde mit 1,885 g Kieselsäure oder 0,88 g Silicium hinzukommen, so dass bei fortlaufendem Betriebe mit dieser Thonerde, wenn anderweitige Quellen der Siliciumvermehrung wegfallen, ein Metall mit 0,088 % Si resultieren müsste. Nun ist die Thonerde sehr kieselsäurearm im Handel zu haben. Ich verweise auf diese Probe B, welche nach der Analyse der Firma Gebr. Giulini nur 0,056 % SiO_2 enthält (Al_2O_3 99,594 %, Fe_2O_3 0,032 %, Na_2O 0,050 %, CaO 0,018 %, H_2O 0,250 %) [1]. Danach wird man es als eine einfache Sache ansehen dürfen, Aluminium mit sehr wenig Silicium im grossen zu machen, wenn die Anoden kieselsäurefrei sind. In den Anoden liegt aber eine Schwierigkeit. Die hier benutzten Anoden der Firma Dr. Albert Lessing enthalten 0,183 % SiO_2, und die Firma stellt sie noch aschenärmer her. Aber die Herstellung sehr kieselsäurearmer Anoden erfordert viel Sorgfalt in der Auswahl der Rohstoffe oder in der Befreiung derselben von Kieselsäure durch Flusssäure, und es liegt nahe, dass bei der

1) Ich selbst fand nach einer in der Praxis benutzten Bestimmungsweise nämlich durch Aufschliessen von 2 g Thonerde mit dem fünfzehnfachen Gewicht Alkalibisulfat und Bestimmung des Rückstandes nach Wiederholung des Aufschlusses nur 0,02 %, was schon fast in die Wägefehler fällt. Die Thonerde A ergab, nach dieser Methode mehrfach untersucht, 0,1 % SiO_2. Diese Bestimmungsweise, welche im wesentlichen mit derjenigen identisch ist, die in Lunge-Boeckmanns Technischer Analyse von Kienlen beschrieben ist, kann unter Umständen zu kleine Zahlen geben.

Herstellung der Anoden, die kein geläufiger Artikel des Grosshandels sind, sondern vielfach in den Fabriken selbst im Nebenbetriebe gemacht werden, mehr Kieselsäure im Material unterläuft als erwünscht wäre.

Was die Art anlangt, in der das Silicium sich an der elektrolytischen Abscheidung beteiligt, so ist die Möglichkeit zu berücksichtigen, dass es sich im Bade anreichert, ehe es mitfällt. Es würde das bedingen, dass man bei Beginn der Elektrolyse reineres Metall erhält, als im dauernden Fortgang der Elektrolyse, Ich kann aber zur Zeit darüber noch kein Material beibringen. Ich habe mich im Augenblick begnügen müssen, den Siliciumgehalt des Metalles, das hier ausgewalzt vorliegt, so wie es aus dem Bade kam, zu bestimmen. Mehrere Analysen ergaben 0,25 bis 0,30 %, im Mittel 0,28 %. Es ist aber zu beachten, dass dieses Metall von einem sehr lange ausgedehnten Versuch mit zu hoher Temperatur und kleiner Stromausbeute stammte und nicht durch Umschmelzen von Schlacken befreit war[1]).

Ich hoffe, dass diese Darlegungen Ihnen, meine Herren, ein Bild von den Bedingungen des Aluminiumprozesses gegeben haben. Ich habe Ihre Nachsicht dafür zu erbitten, dass ich über eine Reihe von feineren Details hinweggeglitten bin, die eines aufmerksamen Studiums sehr wert wären. Aber die Mittel und die Gelegenheit zu Versuchen, über die ich verfügte, haben mir eine weitere experimentelle Vertiefung in den Gegenstand bisher nicht gestattet. Der Spielraum für weitere Versuche ist ein erheblicher, und ich wäre erfreut, wenn diese Anregung das Interesse anderer Fachgenossen dem Gegenstande zuführte, der durch die mitgeteilten Resultate, wie ich glaube, als leicht zugänglich gekennzeichnet ist.

1) Zum Lösen des Metalles wurde diesmal statt der stark verdünnten Salzsäure nach Moissan vielmehr bromhaltige Salzsäure benutzt.

Vorsitzender: Ich glaube, dass die Gelegenheit zur Besprechung und weiteren Durchführung des Programms uns fehlt. Ich will aber mitteilen, wie ich es heute Nachmittag beabsichtige. Die beiden Herren, die jetzt noch Vorträge halten würden, habe ich da in die erste Linie gebracht, und zwar auf besondere Bitte kommt Herr Liebenow in die erste Linie, dann Herr Dr. Cohen, und dann kommt das weitere Programm, wie ich es heute verlesen habe, Billitzer u. s. w. Höflichst bitte ich bei dieser Gelegenheit um Pünktlichkeit — um 3 Uhr — sonst kommen wir nicht durch.

Vierte Sitzung am Sonnabend, den 10. Mai, nachmittags.

Vorsitzender: Mit Rücksicht auf die etwas knappe Zeit eröffne ich die Nachmittagssitzung und erteile der Verabredung gemäss in erster Linie das Wort Herrn Liebenow.

Herr Ingenieur **C. Liebenow**-Berlin:

ÜBER DIE VERWENDUNG DER FUCHSSCHEN MESSMETHODE IN DER AKKUMULATOREN-TECHNIK.

Meine Herren! Die Messung der Polarisation einer vom Strom durchflossenen Elektrode mit Hilfe irgend einer stromfreien oder doch nahezu stromfreien Hilfselektrode ist zuerst von Fuchs im Jahre 1875 beschrieben. Gegenwärtig wird dieselbe unter dem Namen der Fuchsschen Methode in der Akkumulatorentechnik fast allgemein für gewisse Zwecke verwendet. Vor etwas über zehn Jahren war dies nicht der Fall, obwohl sich das Bedürfnis nach einer derartigen Messmethode bereits fühlbar zu machen begann. Solange nämlich die Akkumulatorenplatten im grossen rein nach dem Fauresehen Verfahren durch Auftragen von Bleioxyden auf den Träger hergestellt wurden, machten sich Fehler fast ausschliesslich an den Superoxydplatten bemerkbar. Denn die Superoxydpaste wird im Betriebe mit der Zeit leicht weich und schlammig und fliesst dann aus den Gittern vollständig heraus. Da der umgekehrte Fehler, die sogen. Sulfatation, d. h. die Bildung eines harten, grobkörnigen Sulfats, welches sich bei der Ladung nicht ohne weiteres umwandeln lässt, ebenfalls nur an der Superoxydplatte in

schädlichem Maasse auftritt, so konnte man damals, wenn ein Akkumalator im Betriebe eine zu geringe Kapazität ergab, mit ziemlicher Sicherheit schliessen, dass die Ursache an den positiven Platten lag, und da der Aufbau der Elemente gewöhnlich ein Auswechseln der positiven Platten allein schwierig machte, so pflegte man die negativen Platten gleich mit auszuwechseln.

So kam es, dass über einen gelegentlichen Kapazitätsrückgang der Bleischwammplatten lange Zeit nichts bekannt wurde. Dies änderte sich, als die Gebrüder Tudor die nach ihnen benannten Rippenplatten eingeführt hatten. Diese Platten besassen als Träger für die aktive Masse einen soliden Bleikern mit einer verhältnismässig sehr grossen Oberfläche. Sie wurden zwar ebenfalls noch mit Mennige beschickt und arbeiteten die ersten ein bis zwei Jahre als Faure-Platten. Wenn aber die eingetragene Masse der positiven Platten herauszufallen begann, hatte sich zum Ersatz im Betriebe selbst auf der grossen Bleioberfläche des Trägers eine sogen. Plantéschicht gebildet, die nach dem Verlust der eingetragenen Masse eine hinreichende Kapazität gewährleistete. Damit war damals die Frage der Lebensdauer der positiven Platte gelöst[1]), doch erfuhr man jetzt durch die Praxis, dass die Lebensdauer der damaligen Bleischwammplatten durchaus nicht unbegrenzt sei, dass vielmehr der poröse Bleischwamm im Laufe des Betriebes langsam zusammensinterte und allmählich in die Form des festen Bleies überging. Ueber die Versuche, dieses Sintern zu verhindern oder doch vollständig unschädlich zu machen, die schliesslich ebenfalls zu einem günstigen Abschluss gelangten, habe ich vielleicht später einmal Gelegenheit, Ihnen zu berichten. Heute mag der Hinweis genügen, dass damals mit dem Sintern ein Rückgang der Kapazität verbunden war, so dass auch bei den damaligen Tudor-Elementen im Laufe des Betriebes trotz der Verbesserung an den positiven Platten ein Kapazitätsnachlass eintrat, der aber im Gegensatz zu den mit Gitterplatten gemachten Erfahrungen in dem sogen. Schrumpfen der negativen Platten seinen Grund hatte. Nur bei durch Kurzschluss oder dergl. entstandener Sulfatation zeigten zeitweise auch die positiven zu geringe Kapazität.

1) Seit jener Zeit ist die Akkumulatoren-Fabrik Aktiengesellschaft Hagen i. W.-Berlin, welche die Tudor-Platten fabrizierte, auf Grund von beständig durch die Praxis kontrollierten Laboratoriumsversuchen schrittweise dazu übergegangen, rein nach Planté formierte Platten herzustellen, welche nicht nur im Laboratorium bei forciertem Betriebe eine vorzügliche Lebensdauer aufwiesen, sondern sich auch bereits über sechs Jahre in ca. 8000 Batterieen derartig bewährt haben, dass eine Akkumulatoren-Fabrik nach der anderen dieselben nachzubauen sich bemüht.

Um nun zu untersuchen, an welcher von beiden Plattensorten ein etwaiger Fehler lag, pflegte man damals Platten aus den betreffenden Elementen herauszuschneiden, sie in besonderen Gefässen mit neuen Platten zusammenzubauen und so hier ihre Kapazität in gewöhnlicher Weise zu ermitteln. Es war dies ein umständliches Verfahren, dessen Ersatz durch ein einfaches dringend erwünscht war. Meine Herren! Heute scheint nichts näherliegend, als für diesen Zweck die Fuchssche Messmethode anzuwenden. Damals kam man jedoch nicht sofort darauf, nach der alten Erfahrung, dass man das Einfachste immer zuletzt findet. Der grösste Teil der Techniker kannte übrigens die Fuchssche Methode überhaupt nicht, und wer von ihr gehört oder gelesen hatte, hatte sich gewöhnt, die Wirkung des Akkumulators als ein so zusammengehöriges Ganzes zu betrachten, dass an eine Trennung der elektrischen Grössen nicht gedacht wurde. Man glaubte im allgemeinen, dass die so nahe zusammenstehenden Platten sich in ihrer Wirkung beeinflussten, eine Ansicht, welche man noch ganz neuerdings wieder zum Ausdruck gebracht hat.

Ich muss Ihnen gestehen, meine Herren, dass ich selbst damals ebenfalls zu den Unwissenden gehörte, die die Fuchssche Methode nicht kannten, und es bedurfte einigen Nachdenkens, bis ich mir die Verhältnisse ganz klar gemacht hatte. Dann aber ging ich, in der Meinung, eine neue Messmethode gefunden zu haben, trotz des Kopfschüttelns eines Freundes, voll Vertrauen mit einem Zinkstäbchen an ein zu messendes Element und fand meine Erwartung vollständig bestätigt. Seit dieser Zeit ist in der Akkumulatoren-Fabrik Aktiengesellschaft beständig nach dieser Methode unter dem Namen Kadmiummessung, da gewöhnlich Kadmium als Hilfselektrode diente, gemessen worden, und wie so vieles andere, hat sich dieselbe von hier aus allmählich verbreitet, insbesondere, nachdem Dr. P. Schoop Messungen nach derselben, wie

so manches andere, was er im Hagener Laboratorium kennen gelernt hatte, nach seinem Ausscheiden aus der Fabrik veröffentlichte.

Seit zehn Jahren haben mir nun nicht nur meine eigenen, sondern auch ausserordentlich zahlreiche Messungen von Ingenieuren und Monteuren, die grösstenteils direkt nach meinen Vorschriften arbeiteten, vorgelegen, und über diese meine zehnjährigen Erfahrungen in Bezug auf die Brauchbarkeit der Fuchsschen Methode bei Messungen an Akkumulatoren möchte ich Ihnen heute kurz berichten.

Zunächst die Wahl der Hilfselektrode!

Die erste Messung wurde, wie gesagt, von mir mit Hilfe eines Zinkstabes vorgenommen, der direkt in die Säure oberhalb der Platten eintauchte. Da aber das Zink ziemlich stark

Fig. 181.

von der Säure angegriffen wurde, so schlug mir Herr Dr. Lucas vor, statt des Zinks Kadmium zu wählen, was sich gut bewährte. Ich konstruierte daher aus Kadmium diese kleine, schiefertafelförmige Platte, bei welcher der Rahmen aus Hartgummi besteht, in den ein passendes Stück Kadmiumblech eingeschoben wird. An dem umgebogenen Blechstreifen sitzt eine Klemmschraube aus Messing zur Befestigung eines Kupferdrahtes. Man legt für die Messung diese Tafel flach auf die Oberkante der Platten des zu messenden Elementes in die Säure, nachdem man zuvor den Blechstreifen so weit abgebogen hat, dass die Messingschraube aus der Säure herausragt und nicht mit ihr in Berührung kommt. Diese Platten sind namentlich auf Reisen sehr bequem (vergl. Fig. 181).

Man könnte vermuten, dass das Potential einer solchen Kadmiumplatte in einer grossen Menge Schwefelsäure, welche zunächst keine Kadmium-Ionen enthält, zu wenig konstant sei. Die Praxis zeigt jedoch, dass die Konstanz für die vorliegenden Zwecke genügt, wenn man nach jeder Messung die Platte nur nicht an der Luft trocknen lässt, sondern sie entweder an ihrer Stelle liegen lässt, oder sie in den Pausen in einem Schälchen mit sehr verdünnter Schwefelsäure aufbewahrt. Es bildet sich unter diesen Umständen offenbar mit grosser Geschwindigkeit in unmittelbarer Nähe des Bleches eine Schicht, welche Kadmium-Ionen in sehr verdünnter, aber doch ziemlich gleichmässiger Konzentration enthält. Lässt man aber die mit Schwefelsäure benetzte Platte an der Luft trocknen, so überzieht sie sich mit Kadmiumsulfat, so dass sich beim Eintauchen zunächst an der Platte eine konzentrierte Schicht bildet, die allmählich durch Diffusion wieder verschwindet. In diesem Falle treten für die Messung nicht mehr zu vernachlässigende Unregelmässigkeiten auf.

Für Messungen im Laboratorium und ebenso für genauere Messungen in der Praxis benutze ich meistens statt des einfachen Kadmiumbleches Kadmiumamalgam in einer konzentrierten Lösung von Kadmiumsulfat in Akkumulatorensäure, welche in einer kochflaschenförmigen Pukallzelle (Fig. 182) aus der Königlichen Porzellan-Manufaktur in Berlin enthalten ist. Die Zelle wird ebenfalls auf die Oberkante der Platte gestellt. Man misst nun etwa mit einem Westonvoltmeter einmal zwischen *Cd* und der positiven Platte, zweitens zwischen *Cd* und der negativen Platte, und drittens zwischen positiver und negativer Platte in schneller Hintereinanderfolge. Die letzte Ablesung sollte dann gleich der Differenz der beiden ersten sein; da aber der Widerstand der porösen Pukallzelle nicht verschwindend klein ist, so ist die Differenz etwa ein bis zwei Hundertstel Volt kleiner. Um diesen Betrag ist die Ablesung zwischen *Cd* und der positiven Platte zu korrigieren[1]). Das Kadmiumamalgam is[t]

[1]) Genauer sollte man natürlich die Korrektion auf die beiden anderen Messungen verteilen, allein da

sehr zerbrechlich. Ist es zersprungen, so steckt man den Leitungsdraht einfach in ein gläsernes Reagenzglas, wirft die Kadmiumamalgamstücke ebenfalls hinein und schmilzt sie über der Spirituslampe zusammen. Nach dem Erkalten zerschlägt man das Reagenzglas. — Für die Reise bediene ich mich häufig kleiner Pukallzellen in der Form von Reagenzgläschen.

Im Laboratorium habe ich ferner kleine Akkumulatorenplättchen vielfach verwendet, und zwar wählte ich für die Messung an negativen Platten ebenfalls eine Bleischwammplatte, für Messungen an positiven Platten ein Superoxydplättchen. Die Spannungsdifferenzen bleiben dann relativ klein, so dass man ziemlich empfindliche Messinstrumente anwenden kann. Um sich auf die Konstanz dieser Messplatten verlassen zu können, müssen sie mindestens 24 Stunden vor der Messung geladen und zweckmässig zur Bildung von Bleisulfat hinterher noch etwas wieder entladen sein. Auch muss das Gefäss, in welchem die zu messenden Platten hängen, ein grosses Säurequantum enthalten, damit sich deren Konzentration während der Messung nicht merklich ändert. In dieser Säure müssen die Messplatten vor der Messung 24 Stunden in Ruhe hängen.

Fig. 182.

Hat man auf der Reise keine besondere Hilfselektrode bei sich, so greift man zu den in jeder Apotheke käuflichen Zinkstäbchen.

Die mit einer der vorerwähnten Hilfselektroden erhaltenen Spannungswerte trägt man zur bequemen Uebersicht auf Millimeterpapier nach der Zeit auf. Fig. 183 giebt eine solche Messung bei einer ziemlich weit getriebenen Entladung wieder. Die punktierte Linie zeigt den Verlauf der Klemmenspannung, während die obere ausgezogene Linie den Verlauf des Potentials der positiven, die untere desjenigen der negativen Platte anzeigt. Die Ablesungen der ersten halben Stunde sind nicht eingetragen, da sich hier Unregelmässigkeiten ergeben, auf die ich auf der Stuttgarter Versammlung bereits hingewiesen habe. Man ersieht aus diesen Kurven sofort, dass hier die Kapazität der negativen Platten grösser ist, als diejenige der positiven; denn, während die Kurve der positiven Platte bereits umbiegt und sich derjenigen der negativen zuwendet, zeigt diejenige der negativen noch einen mit der Abscissenaxe ziemlich parallelen Verlauf.

Fig. 183.

Will man auch die Kapazität der negativen Platte bestimmen, so muss man die Entladung

sie für die zweite Messung sehr klein ausfällt, so lohnt sich dies nicht.

weiter treiben, und da hierzu die eigene E.M.K. der Zelle nicht mehr ausreicht, so muss man äussere elektromotorische Kräfte zu Hilfe nehmen, wie ich dies ebenfalls 1896 auf der Stuttgarter

Fig. 184.

Versammlung beschrieben habe[1]). Es wendet sich dann schliesslich die Kurve der negativen Platte, wie Fig. 185 zeigt, ziemlich plötzlich nach

Fig. 185.

oben, wobei sie nicht nur schneller umbiegt, als die positive, sondern auch ganz rapide zu einem höchsten Punkte ansteigt, um sich sofort wieder zu wenden und nach Erreichung eines Minimums in eine der Ladekurve der positiven Platte (Fig. 183) ähnlichen Kurve überzugehen. Während der Spitzenbildung der Kurve tritt bei nicht zu geringer Stromdichte eine Sauerstoffentwicklung an der Platte auf. Nur bei aussergewöhnlich hohen Stromdichten hält diese Sauerstoffentwicklung weiter an; bei normalen Strömen verschwindet sie dagegen hinterher sofort, um erst wieder einzusetzen, wenn der grösste Teil des Bleischwammes in Superoxyd übergeführt ist.

Hat man somit in der Fuchsschen Messmethode ein Mittel, die Kapazität der einzelnen Elektroden im Element bei der Entladung zu ermitteln, so kann auch die Beobachtung der Ladekurven gelegentlich gute Dienste leisten. In Fig. 183 sehen Sie den Verlauf der Spannungskurven während einer sehr weit getriebenen Ladung. Die punktierte Linie giebt die Klemmenspannung, die beiden anderen Linien die Potentialdifferenz zwischen positiver, resp. negativer Elektrode und Kadmium wieder. Gegen Ende der Ladung biegen die beiden letzteren Linien bei normalen Elementen annähernd gleichzeitig um.

Nun aber kommt es, wie Ihnen bekannt ist, zuweilen vor, dass infolge Verwendung von nicht vollkommen reiner Säure sich auf den negativen Platten kleine Mengen von Metallen niederschlagen, welche mit dem Bleischwamm ein galvanisches Element bilden, das die verdünnte Säure zersetzt und damit eine langsame Selbstentladung der negativen Platten herbeiführt. In solchem Falle erfolgt, wenn die Selbstentladung merkliche Werte annimmt, das Umbiegen der Kurve der negativen Platte später, als die der positiven, während sie im normalen Zustand, wie gesagt, stets gleichzeitig mit jener sich wendet.

Dies sind die hauptsächlichsten Anwendungen der Fuchsschen Methode, soweit sie für die Praxis selbst Bedeutung haben. Dieselbe ist ebenso einfach wie exakt; allein es kommen Fälle vor, in welchen sie versagt.

Gleich in den ersten Jahren erhielt ich Bericht über eine merkwürdige Messung.

In einer Batterie, deren negative Platten eine geringere Kapazität besassen als die der positiven, hatte auch die Kurve der positiven gleichzeitig mit der der negativen Platte eine Wendung gezeigt, aus der man hätte schliessen sollen,

1) Diese Zeitschrift 3, 72.

dass die Kapazität der positiven genau so gross sei, wie die der negativen Platten. Allein, wenn der Strom im Sinne der Entladung weiter konstant erhalten wurde, wendete sich die Kurve der positiven Platte wieder nach oben, sobald die negativen Platten ihre Polarität gewechselt hatten. Diese Erscheinung zeigten alle Elemente. Fig. 185 giebt ein künstlich hervorgerufenes ähnliches Messresultat. Die Kurve der positiven Platte ist ausgezogen, die der negativen gestrichelt. Der Entladestrom ist für diese Messung durch äussere elektromotorische Kräfte konstant erhalten.

Man sieht, wie die Kurve der positiven Platte zur Zeit, in welcher die der negativen sich nach oben wendet, ebenfalls umbiegt, um sich, nachdem beide Kurven zusammengetroffen, plötzlich wieder zu erheben und erst etwa eine Stunde später abermals nach unten umzubiegen. Die positive Platte ist also zur Zeit des ersten Umbiegens der Kurven durchaus noch nicht erschöpft. Die ganze nach unten gerichtete Spitze kann somit auch nicht den wahren Verlauf des Potentials der positiven Platte wiedergeben; vielmehr dürfte derselbe in jener Zeit mehr der gestrichelten Verbindungslinie zwischen den beiden Aesten entsprechen. — Als ich von jener Messung erfuhr, verglich ich die seitherigen Messungen des Laboratoriums und fand, dass sich häufig um die Zeit des Abfalls der einen Plattensorte Abweichungen in den Messungen der anderen Sorte bemerkbar machten. Dieselben waren allerdings sehr viel kleiner und konnten zu irgend welchen Zweifeln wegen der Kapazität keinen Anlass geben, überschritten aber entschieden die Grenze der Beobachtungsfehler. Es war mir zwar sofort klar, dass hier ein Potentialgefälle in der Säure, hervorgerufen durch irgendwelche im Element abnormal vagabondierende Ströme die Ursache sein müssten. Welcher Art dieselben aber wären, und wie sie zu stande kämen, habe ich erst viel später in Erfahrung gebracht.

Zunächst erfuhr ich durch einen Zufall, wie gelegentlich in einem Element zur Zeit des Abfalls einer Plattensorte vagabondierende Ströme auftreten können. — Ich hatte in einer Batterie ein Element mit negativen Platten geringerer Kapazität als die der übrigen versehen und eine der elf negativen Platten dieses Elements zur Nachahmung einer schlechten Lötstelle losgeschnitten und sie nur dadurch provisorisch befestigt, dass ich eine eiserne Krampe in ihre Fahne und in die stromführende Bleileiste eintrieb. Die Entladung ging dann normal von statten, doch trat gegen Ende derselben an diesem Element plötzlich eine Lichterscheinung auf. Die ziemlich dicke eiserne Krampe wurde nämlich plötzlich für einige Sekunden weissglühend und leuchtete durch den schon ziemlich dunklen Raum hell auf wie eine Glühlampe, um alsbald wieder zu verlöschen. Ein kurzes Aufbrausen der negativen Platten dieses Elementes zeigte, dass dieselben in diesem Augenblick ihre Polarität gewechselt hatten, was eine sofort vorgenommene Messung bestätigte. Diese Erscheinung war leicht zu erklären. Die Platte hatte durch die Krampe offenbar schlechteren Kontakt als die übrigen zehn ihr parallel geschalteten, die mit der Bleileiste fest verlötet waren. Infolgedessen war diese Platte bei der Entladung etwas weniger beansprucht, als die übrigen. Als die letzteren daher erschöpft waren und die Tendenz zeigten, ihre Polarität zu wechseln, war diese Platte noch nicht ganz so weit und nahm für einige Sekunden jedenfalls den grössten Teil des gesamten von der übrigen Batterie konstant gehaltenen, für elf Platten bestimmten Strom auf, der nun durch die eiserne Verbindung ging und diese weissglühend machte. Da die positiven Platten in diesem Element noch bei weitem nicht erschöpft waren, so ging offenbar der Strom aus dieser einen negativen Platte nicht nur direkt in die beiden ihr zunächst stehenden positiven Platten über, sondern zum Teil um diese aussen herum in die übrigen positiven Platten. Somit zeigt sich, dass, wenn infolge einer schlechten Lötstelle oder aus sonstigen Gründen bei der Entladung eine Platte später erschöpft ist, als die übrigen, diese zur Zeit des Polwechsels dieser Plattensorte zu stärkeren vagabondierenden Strömen im Elektrolyten Anlass geben kann, welche Abweichungen in der Messung hervorrufen, sobald zwischen die Hilfselektrode und den zu messenden Platten durch diese Ströme ein Potentialgefälle hervorgerufen wird. Allein, warum bei der vorhin genannten Batterie die seltene Erscheinung an allen Elementen so stark aufgetreten war, blieb zunächst noch unaufgeklärt.

Da machte im Laboratorium ein Assistent folgende bemerkenswerten Beobachtungen: Er hatte verschiedene neue negative Platten von ziemlich grosser Kapazität zu untersuchen, baute sie, wie dies vielfach üblich ist, zwischen positiven Platten von derselben Grösse ein (Fig. 186) und machte die üblichen Aufnahmen nach der Fuchsschen Methode. Aus Vorsicht wechselte er die Platten mehrfach um und erhielt hierbei untereinander auffallend abweichende Resultate, die ihn zu der Ueberzeugung brachten, dass die Kapazität der von ihm gemessenen negativen Platten von derjenigen der angewandten positiven abhängig sei. Um der Sache auf den Grund zu gehen, baute er ein und dieselbe negative Platte einmal zwischen zwei positive Platten mit grosser Kapazität und zweitens zwischen zwei positive Platten mit sehr kleiner Kapazität, jedoch von gleichen äusseren Abmessungen. Er erhielt nun die eigentümlichen Kurven (Fig. 187), welche ihm eine glänzende Bestätigung seiner Meinung zu sein schienen. — Es zeigen hier die Kurven I die abgelesenen Spannungen, wenn die negativen Platten zwischen positiven Platten grosser Kapazität, die Kurven II die bei gleichem Entladestrom erhaltenen Spannungen, wenn die negative Platte zwischen positiven Platten kleiner Kapazität eingebaut waren. Die Entladung ist zur Vorsicht sehr weit getrieben, und die Kurve giebt in auffälliger Weise eine viel stärkere Umbiegung der guten negativen Platte, als der minderwertigen positiven Platten, zwischen die sie eingebaut war. Sie werden zugeben, dass diese Kurven wohl zu der Meinung verleiten konnten, dass die Kapazität der Bleischwamm-Elektrode von der Kapazität der Superoxyd-Elektroden abhängig sei. Eine ähnliche Erscheinung dürfte auch Herrn Dr. Sieg zu derselben Ansicht geführt haben, über welche er nach seinem Buch neuerdings mit Herrn Professor Nernst korrespondiert hat[1]).

Nach Kenntnisnahme von diesen Messungen wiederholte ich dieselben sofort mit denselben Platten, brach aber den Entladestrom nicht ab, sondern hielt ihn durch äussere elektromotorische Kräfte aufrecht. Es zeigte sich nun, dass die Kurve der negativen Platten wieder in ihre alte Richtung umbog, sobald die Umkehr der Polarität der positiven Platten vollendet war. Man hatte es hier also offenbar wieder nur mit einem abnormalen Potentialgefälle im Elektrolyten zu thun. Mit Hilfe einer kleinen Bleischwamm-Elektrode, die am Ende eines langen Glasrohres mit durchgezogenem Bleidraht befestigt war, konnte ich dieses Potentialgefälle direkt nachweisen. Fig. 186 stellt die Anordnung des Versuches im Durchschnitt durch das Glasgefäss näher dar. Die beiden schwarzen Streifen sind Schnitte durch die senkrecht zur Papierebene aufgehängten positiven Platten. Dazwischen hängt die negative Platte von grösserer Kapazität. Anfänglich gehen nun die Stromfäden

Fig. 186.

Fig. 187.

1) Sieg, die Akkumulatoren, S. 60.

direkt von der negativen Platte zu den beiden Innenseiten der positiven Platten über, und nur geringe Zweigströme gehen um die positiven Platten herum von der negativen auf die Aussenseiten der positiven Platten, wie die punktierten Linien andeuten. Sind aber die Innenseiten erschöpft, so fliesst fast der gesamte Strom um die positiven Platten herum, und eine auf der Plattenoberkante liegende oder im äusseren Raum befindliche Hilfselektrode gerät in den Einfluss dieses Stromes. Letzterer bewirkt einen hohen Voltverlust, soweit er zwischen den nahe beieinander hängenden Platten fliesst. Im äusseren Raum ist der Voltverlust des grossen Säurequerschnittes wegen relativ klein. Aus diesem Grunde macht sich sein Einfluss ganz besonders für die negative Platte geltend, so dass eine scheinbare Abweichung von 0,5 Volt für diese Platte resultiert.

Nun erklärte sich auch das abweichende Verhalten der Messungen an allen Elementen der oben genannten Batterie. Denn, wie sich nachträglich feststellen liess, waren ausnahmsweise in jener Batterie als Endplatten, d. h. als Platten, die die Reihe im Element auf beiden Enden abschliessen, dieselben negativen Elektroden verwendet, wie sie zwischen den positiven Platten stehen, während man sonst Platten von halber Kapazität als Endplatten zu verwenden pflegt. Infolgedessen waren auch die Endplatten später erschöpft als die übrigen, und dieser Umstand hatte für die Messung ein ähnliches Resultat zur Folge gehabt, wie hier.

Als Regel ergiebt sich hiernach, dass die Fuchssche Methode bei Messungen an Akkumulatoren jedesmal dann eindeutige Resultate giebt, wenn sie klar eine wesentliche Verschiedenheit der Kapazität beider Plattensorten anzeigt. Wenden sich dagegen die Kurven beider Plattensorten beim Herabgehen der Klemmenspannung gleichzeitig, so ist das Resultat zweifelhaft. Es können dann positive und negative Platten die gleiche Kapazität haben, es kann aber auch die der einen kleiner sein, als die der anderen, ohne dass man eine nähere Entscheidung ohne weiteres zu treffen vermag.

Es bleibt dann nur zweierlei übrig: Man kann die Entladung mit Hilfe äusserer elektromotorischer Kräfte bis zur vollen Umkehr der Polarität der einen Plattensorte treiben. Da aber bei einer so weitgehenden Entladung leicht Deformationen an den Elektroden auftreten, so empfiehlt es sich in solchen Fällen, einige Platten aus dem Element herauszuschneiden und sie in einem besonderen Gefäss zwischen leere Bleigitter ohne jede Kapazität einzubauen. Durch dieses System schickt man etwa mit Hilfe einiger Zellenschalterelemente einen konstanten Strom im Sinne der Entladung. Da dann das Potential der leeren Gitter bei konstantem Strom schnell an sich hinreichend konstant wird, so bedarf man jetzt keiner Hilfselektrode. Man verlässt also die Fuchssche Methode wieder und misst einfach die Klemmenspannung.

(Fortsetzung folgt.)

REPERTORIUM.

LÖSLICHKEITS- UND LEITFÄHIGKEITSMESSUNGEN AUS DER PHYSIKALISCH-TECHNISCHEN REICHSANSTALT.

Die Löslichkeit des Bromsilbers und Jodsilbers im Wasser. Von F. Kohlrausch und F. Dolezalek. Ber. d. königl. preuss. Akad. d. Wissensch. **42**, 1018—1023 (1901). Das theoretische Interesse an der Löslichkeit der Silberhalogene und die mannigfachen Schwierigkeiten, denen die Bestimmung der kleinen, auf chemischem Wege nicht messbaren, bezw. nicht einmal nachweisbaren Mengen des Bromids und des Jodids unterliegt, machen die vorliegende Untersuchung besonders interessant, welche zugleich zeigt, wie weit man die Genauigkeit solcher Messungen bei peinlichster Sorgfalt steigern kann.

Der Sättigungsgehalt wurde aus dem elektrischen Leitvermögen ermittelt, und zwar mit grossen Vorsichtsmaassregeln, ohne welche die Resultate unsicher oder bei dem Jodsilber sogar grundsätzlich falsch, nämlich zu gross ausfallen. Die Vorsichtsmaassregeln beziehen sich erstens auf die Darstellung der Präparate. Um einen Gehalt sowohl an einem Alkalihalogen wie auch an einem löslicheren Silberhalogen zu vermeiden, die in vorliegendem Falle beide schwer auszuwaschen sind, wurden die Präparate durch Ueberdestillieren von Brom-, bezw. Jodwasserstoff in eine Lösung von Silbernitrat hergestellt Vor dem Gebrauch wurden sie lange Zeit hin

durch ausgewässert. Die zweite Vervollkommnung betrifft das lösende Wasser. Dieses, von einem Zustande, in dem es von der atmosphärischen Luft nicht beeinflusst wurde, entnahm man einer grossen Flasche von Jenaer Geräteglas mittels eines Hebers aus Glas, der, damit nicht abgeriebener Glasstaub sich beimischen konnte, einen Selbstverschluss ohne Hahn hatte. Das Wasser wurde bei jeder einzelnen Messung durch eine Parallelbestimmung auf sein Leitvermögen untersucht. Dabei erwies sich als notwendig, dass nicht in der Nähe des zu füllenden Gefässes geatmet wurde, weil sonst, trotz geöffneten Fensters, die Kohlensäure merkliche Schwankungen des Leitvermögens bewirkte. Atmen in unmittelbarer Nähe übte sogar einen Einfluss aus, der das Leitvermögen einer gesättigten Bromsilberlösung übertreffen und das des Jodsilbers um seinen 40 fachen Betrag übersteigen konnte. Wurde jedoch mittels eines Schlauches die ausgeatmete Luft entfernt gehalten, so gelang es, wiederholte Wasserfüllungen mit Schwankungen von nur ± 2 Promille des Leitvermögens zu erzielen; die Kohlensäure aus einem Zehntel Kubikcentimeter atmosphärischer Luft würde in der Wassermenge des benutzten Widerstandsgefässes eine derartige Schwankung bewirken.

Für Jodsilber genügt aber auch diese Uebereinstimmung nicht. Giesst man aber das Wasser vorsichtig auf das Jodsilber, so bleibt es lange genug frei von demselben, um gemessen zu werden. Schüttelt man dann und misst wieder, so ist die Leitfähigkeitszunahme nur dem gelösten Jodsilber zuzuschreiben. Nachdem dieses Verfahren, bei dem Bromsilber kontrollierbar, sich bewährt hatte, wurde es bei dem Jodsilber allein angewandt.

Auch die Temperaturbestimmung verlangte eine beträchtliche Sorgfalt, denn $0{,}1^0$ hat einen grösseren Einfluss als das ganze gelöste Jodsilber.

Das gewöhnliche Schüttelverfahren war ausgeschlossen, weil man ohne Luftblase arbeitete; zu Anfang auch schon dadurch, dass der Bodenkörper nicht aufgerührt werden durfte. Durch eine rasche, schleudernde Bewegung lässt eine Flüssigkeit sich aber trotzdem gut mischen.

Endlich ist ein früher nicht beachteter Umstand zu erwähnen, der bei Jodsilber das Resultat vollständig fälschen kann und es bei den früheren Versuchen auch fälschen musste, nämlich die eigene Leitung, welche das feste Jodsilber schon bei gewöhnlicher Temperatur besitzt. Nachdem man auf diesen, auch jetzt zunächst übersehenen, obwohl schon längst von W. Kohlrausch[1]) festgestellten Umstand aufmerksam geworden war, beseitigte man die Fehlerquelle durch ein Gefäss, dessen Elektroden etwa 1 cm oberhalb des Bodens endigten. Die an sich sehr kleine, nämlich wenige Kubikmillimeter betragende Menge des Bodenkörpers befand sich also an einem Orte, wo die Stromlinien zwischen den Elektroden dünn waren. — Das Wasser wurde vorher mit Platinmohr digeriert, da Wasser, welches mit Platin in Berührung tritt, unter Umständen sein Leitvermögen verkleinern kann. Die Beobachtungen geschahen, obwohl die feuchten Präparate nicht sehr lichtempfindlich zu sein scheinen, zur Vorsicht bei rotem Licht.

Bromsilber. Durch Aufschütteln des Bodenkörpers stieg das Leitvermögen bei konstanter Temperatur sofort an, und 10 bis 15 Minuten Schütteln schienen auszureichen, um eine Grenze zu erzielen. Im allgemeinen aber leitete man wegen der geringen Menge des Bodenkörpers einen Versuch so, dass bei einer 1^0 bis 2^0 zu hohen Temperatur geschüttelt und dann auf die Messtemperatur abgekühlt wurde. Da die Löslichkeit mit wachsender Temperatur steigt und da eine Uebersättigung anderseits bald verschwindet, so war man so des Sättigungszustandes sicher. Aus sechs mit den genannten Vorsichtsmaassregeln ausgeführten Versuchspaaren leitet sich ab, dass das Leitvermögen des Wassers bei der Mitteltemperatur $21{,}1^0$ von einem Ausgangswert etwa gleich 10^{-6} durch die Auflösung des Bromsilbers um $0{,}075 \cdot 10^{-6}$ wächst. Beide Verfahren gaben nahe dasselbe Mittel, wobei die aus den Parallel-Versuchen mit dem Wasser abgeleiteten Resultate $\pm 0{,}009$, die anderen $\pm 0{,}007 \cdot 10^{-6}$ als mittleren Fehler der einzelnen Bestimmung zeigten.

Das Aequivalent-Leitvermögen von *AgBr* bei $21{,}1^0$ gleich 131 gesetzt, ergiebt sich der Sättigungsgehalt

$$= \frac{0{,}075}{131} \cdot 10^{-6} = 0{,}57 \cdot 10^{-9} \, \frac{\text{g-Aequ.}}{\text{ccm}}$$

$$= 0{,}57 \cdot 10^{-6} \, \frac{\text{g-Aequ.}}{\text{Liter}}$$

$$\text{oder} \quad = 187{,}9 \cdot 0{,}57 \cdot 10^{-6} = 0{,}000107 \, \frac{\text{g}}{\text{Liter}}.$$

Dass die Löslichkeit des Bromsilbers mit der Temperatur wächst, folgt daraus, dass nach einem Abkühlen Untersättigung beobachtet wurde, und im umgekehrten Falle eine Uebersättigung, die aber bei dem Schütteln schnell

1) W. Kohlrausch, Wied. Ann. **17**, 642 (1882). Nach den dort mitgeteilten Versuchen leitet festes *AgJ* bei Zimmertemperatur etwa siebenmal besser als ein gutes, destilliertes Wasser. Wäre also im Wasser zwischen den Elektroden sein 100 Volumteil Jodsilber suspendiert, so würde ein Leitvermögen z. B. statt $1{,}00 \cdot 10^{-6}$ gleich $1{,}07 \cdot 10^{-6}$ gefunden werden. Es ist nicht ausgeschlossen, dass die frühere zu hohe Schätzung der Löslichkeit bei Kohlrausch und Rose, welche ungefähr dem genannten Unterschiede entspricht, wesentlich auf diesen Umstand zurückkommt.

verschwindet. Der Versuch einer Grössenbestimmung, indem man einerseits Wasser und anderseits eine Lösung mit Bodenkörper bei etwa 20^0 und 4^0 beobachtete, ergab auf $+1^0$ ein mittleres Wachstum der Löslichkeit zwischen diesen Temperaturen einmal von 3,2, das andere Mal von 4,8 % des Mittelwertes. Wegen der Schwierigkeit, die darin liegt, dass durch die Volumänderung der Füllung leicht Verunreinigungen eintreten, wird man besser bei verschiedenen Temperaturen jedesmal einen Wasseraufguss geben, ein Verfahren, welches sich im Winter wird ausführen lassen[1]).

Jodsilber ist so schwer löslich, dass hier die Verunreinigungen noch viel sorgfältiger fern gehalten werden mussten, da Milliontel von Milligrammen schon erhebliche Fehler verursachen. Ausserdem musste der vorliegende Widerstand von 100000 Ω auf $^1/_{10000}$ genau bestimmt werden. Der Lösung der zweiten Aufgabe kam man durch sorgfältiges Kompensieren der Kapazität und durch genaue Temperaturbestimmung nahe. Die erste schloss ein Umgiessen der Flüssigkeiten und eine Parallelbestimmung ihrer Leitvermögen von vornherein aus. Deswegen wurde hier nur das eine Verfahren gebraucht, bei dem der Anfangszustand vorsichtig aufgegossenen Wassers als Ausgangswert diente. Eine Schüttelvorrichtung hielt alsdann den Bodenkörper während etwa fünf und später noch einmal während zehn Minuten suspendiert. Die Einwirkung des Gefässes auf die Flüssigkeit war während der Dauer einer Bestimmung jedenfalls sehr geringfügig. Man korrigierte indessen, der verflossenen Zeit entsprechend, nach dem Gange, welchen das Stehen des Gefässes im Finstern am Leitvermögen bewirkte (durchschnittlich $+0{,}0006 \cdot 10^{-6}$ in der Stunde).

Fünf Messungen bei durchschnittlich $20{,}8^0$ gaben im Mittel nach dem ersten Schütteln den Zuwachs $0{,}0019 \cdot 10^{-6}$, nach dem zweiten nur $0{,}0002 \cdot 10^{-6}$ mehr; diesen Ueberschuss, wenn man ihn für reell halten will, wird man wahrscheinlicher darauf zurückführen, dass während des Schüttelns der Einfluss des Gefässes grösser war, als beim ruhigen Stehen, als darauf, dass der Zustand nach dem ersten Schütteln noch keine Sättigung darstellt.

Der Zuwachs des Leitvermögens durch gelöstes *AgJ* im Mittel ist gleich $0{,}0020 \cdot 10^{-6}$.

Der mittlere Fehler der einzelnen Bestimmung belief sich auf $\pm 0{,}0004 \cdot 10^{-6}$, es soll aber für das ganze Resultat eine grössere Genauigkeit als diese nicht beansprucht werden.

Aus der Zahl $0{,}0020 \cdot 10^{-6}$ und dem Aequivalent-Leitvermögen 130 von *AgJ* bei $20{,}8^0$ berechnet sich die gelöste Menge

$$= \frac{0{,}0020}{130} \cdot 10^{-6} \frac{\text{g-Aequ.}}{\text{ccm}}$$

oder

$$= 0{,}015 \cdot 10^{-6} \frac{\text{g-Aequ.}}{\text{Liter}}$$

mit einem zugelassenen Fehler von $\pm 0{,}003 \cdot 10^{-6}$. Die Masse gelösten Jodsilbers in einem Liter ist also $234 \cdot 0{,}015 \text{ g} \cdot 10^{-6} = 0{,}0035$ mg.

In den 15 ccm des Widerstandsgefässes waren also nur etwa 0,00005 mg gelöst, und der in dieser Zahl zugelassene Fehler beträgt nur 0,00001 mg.

Vergleich mit früheren Angaben und mit der Theorie. Die früheren Beobachtungen mussten, wie oben erwähnt wurde, zu grosse Zahlen liefern. Die von Kohlrausch und Rose für 18^0 gegebenen Zahlen $0{,}2 \cdot 10^{-6}$ bei *AgBr* und $0{,}06 \cdot 10^{-6}$ bei *AgJ* als Zunahme der Leitvermögen des Wassers sind, die erstere etwa dreimal, die andere etwa dreissigmal zu gross gewesen. Holleman glaubte zu finden, dass ein Teil *AgBr* bei $20{,}2^0$ in 1971650 Teilen und ein Teil *AgJ* bei $28{,}4^0$ in 1074040 Teilen Wasser löslich sei. Die erstere Zahl ist fünfmal, die andere etwa 200 mal zu klein. Zu dem Leitvermögen der Bodenkörper müssen hier, vielleicht aus der Anwendung offener Gefässe oder aus Unreinigkeiten stammend, bedeutend grössere Fehlerquellen hinzugetreten sein. Dass *AgJ* dabei löslicher gefunden wurde als *AgBr*, ist aber auch hieraus schwer zu erklären.

Aus späterer Zeit liegen nun Messungen vor, bei denen die Löslichkeit aus einer anderen elektrischen Eigenschaft als dem Leitvermögen, nämlich nach der Formel von Nernst, aus der Spannung der Lösung gegen eine Silberelektrode abgeleitet wurde, ein Verfahren, welches wegen der logarithmischen Form des Zusammenhanges auch in so verdünnten Lösungen noch eine relativ grosse Empfindlichkeit zeigt und ausserdem einen Gehalt des Präparates an einem löslicheren Silbersalz noch sicherer auszuschliessen gestattet. Rechnet man die Werte, von Goodwin und Thiel bei 25^0 und von Danneel bei 13^0 gefunden, auf 21^0 um, unter Benutzung der van't Hoffschen Formel mittels der von Thomsen angegebenen

1) Solche Messungen werden Interesse bieten, um die von van't Hoff aufgestellte Beziehung zwischen Löslichkeit, Temperatur und Lösungswärme, welche sich in den früheren Beobachtungen an *AgCl* bestätigt zeigte, auch an den 20, bezw. 1000 mal weniger löslichen anderen beiden Silberhalogenen zu prüfen. Der Erfolg, welchen Holleman (Zeitschrift f. physikal. Chemie **12**, 125 [1893]) in dieser Richtung zu haben glaubte, ist nur ein scheinbarer, denn die damals gefundenen 3, bezw. 200 mal zu grossen Leitvermögen bedeuten von vornherein etwas ganz anderes als die Löslichkeit von *AgBr* und *AgJ*. Bei 12^0 verlangt die van't Hoffsche Formel in Verbindung mit der von J. Thomsen angegebenen Lösungswärme den Koëffizienten 0,06 der relativen Aenderung der Löslichkeit, während hier im Mittel 0,04 gefunden wurden.

Lösungswärme, so ergiebt sich folgende Zusammenstellung:

	Ag Br	*AgJ* Gramm-Aequ./Lit.
Goodwin	0,52	$0{,}0071 \cdot 10^{-6}$
Thiel	0,64	$0{,}0077 \cdot 10^{-6}$
Specketer	1,96	$0{,}017 \cdot 10^{-6}$
Danneel	—	$0{,}011 \cdot 10^{-6}$
Kohlrausch und Dolezalek	0,57	$0{,}015 \cdot 10^{-6}$

Die Leitfähigkeitsergebnisse reihen sich so gut in die Ergebnisse der Spannungsmessungen ein, dass von einem Gegensatz zwischen beiden Resultaten nicht die Rede sein kann. Die Thatsache, dass eine ihrer Kleinheit wegen überhaupt an der Grenze der Messbarkeit liegende Grösse, wie die Löslichkeit des Jodsilbers, sich nach den beiden ganz verschiedenen Bestimmungsarten von ungefähr gleichem Betrage ergiebt, ist an sich höchst beachtenswert.

H. D.

Ueber die Temperaturkoeffizienten der Beweglichkeiten der Ionen im Wasser, insbesondere über ein die einwertigen Elemente umfassendes Gesetz. Von Friedrich Kohlrausch. Ber. d. königl. preuss. Akad. der Wissensch., phys.-math. Kl., **26**, 572—580. Wie wir auf S. 288 mitteilten, hat F. Kohlrausch ein Gesetz für die Temperaturkoeffizienten der Ionenbeweglichkeiten gefunden, wonach der Temperaturkoeffizient als Funktion der Beweglichkeit selbst erschien. Dem Gesetz schienen aber nur die positiven Ionen zu gehorchen, und Kohlrausch deutete damals schon darauf hin, dass das abweichende Verhalten der negativen Ionen wohl mehr der Mangelhaftigkeit der vorliegenden Messungen als den Ionen selber zuzuschreiben sei. Er hat deshalb mit Steinwehr zusammen (siehe folgendes Referat) neue, sorgfältige Messungen angestellt, die Werte von Déguisne nach Angaben von letzterem über die Leitfähigkeit des von ihm benutzten Wassers korrigiert und nun gefunden, dass sich auch die negativen Ionen dem Gesetz anschliessen. Dasselbe darf deswegen als ein Naturgesetz bezeichnet werden, welches, zunächst rein erfahrungsmässig auftretend, voraussichtlich auch eine Aufhellung innerer Zusammenhänge als Frucht haben wird. Aus dem Gesetz folgt unter anderem, dass das Verhältnis der Ionenbeweglichkeit sich mit wachsender Temperatur der Eins nähert.

Das Gesetz erstreckt und beschränkt sich auf die einwertigen, aus einzelnen Elementen bestehenden Ionen; die übrigen fügen sich ihm nicht. Sie weichen, soweit man aus dem hier noch unvollkommenen Material schliessen kann, von den einwertigen Elementen gruppenweise nach der einen oder der anderen Seite ab (vergl. Fig. 188), wodurch das Interesse an der Gesetzmässigkeit noch vermehrt wird; die Theorie wird hierin einen weiteren Anhaltspunkt zu suchen haben.

1. Thatsachen. Tab. 1 giebt für 18° die Ionenbeweglichkeiten im Wasser und ihre Temperaturkoeffizienten. Die letzteren sind in der Hauptsache nach den Beobachtungen an $^1/_{1000}$ normalen Lösungen aufgestellt. Der erste Teil der Tabelle enthält vollzählig alle zwölf einwertigen Elemente, welche im Wasser als Ionen auftreten. Dann folgen, gruppiert, zusammengesetzte einwertige und schliesslich zweiwertige Ionen, welche beide nur eine zufällige, durch die unvollständige Kenntnis hinreichend zuverlässiger Werte auf dem Gebiet bedingte Auswahl darstellen.

Fig. 188.

Tabelle 1.

Ionen-Beweglichkeiten l_{18} und deren Temperaturkoeffizienten $\alpha_{18} = \left(\frac{1}{l}\frac{dl}{dt}\right)_{18}$ im Wasser bei 18°.

	l_{18}	α_{18}		l_{18}	α_{18}
Li	33,44	0,0265	$C_5H_9O_2$	25,7	0,0244
Na	43,55	244	$C_2H_3O_2$	35,0	238
F	46,64	238	JO_3	33,87	234
Ag	54,02	229	ClO_3	55,03	215
K	64,67	217	NO_3	61,78	205
Cl	65,44	216			
Tl	66,00	215	*OH*	174	180
J	66,40	213	$^1/_2\,Zn$	45,6	251
Br	67,63	215	$^1/_2\,Mg$	46,0	256
Rb	67,6	214	$^1/_2\,Ba$	56,3	238
Cs	68,2	212	$^1/_2\,Pb$	61,5	243
H	318	153	$^1/_2\,SO_4$	68,7	227
SCN	56,63	221	$^1/_2\,CO_3$	70	270
NH_4	64,4	222			

Eine Uebersicht der Resultate giebt Fig. 188 In dieser gruppieren sich alle einatomigen einwertigen Ionen nahe um einen Kurvenzug; eine hindurchgelegte, nach dem Ausdruck $\alpha = 0{,}03536 - 0{,}000329 \cdot l + 0{,}0_5 18 \cdot l^2$ berechnete Kurve giebt dem Auge einen Anhalt. Die wichtige Frage, ob die Abweichungen von dem ganz regelmässigen Gange Versuchsfehlern entstammen oder ob die Beziehung der Temperaturkoeffizienten zur Beweglichkeit nur als eine Näherung gilt, lässt sich leider nicht entscheiden. Grösser, als dass man sie auf die unvollkommene experimentelle Kenntnis zurückführen könnte, sind die Abweichungen nicht. Aber auch die andere Annahme ist möglich.

Der Wasserstoff lässt sich in eine quadratische Interpolationsformel nicht mit einschliessen. Ob man überhaupt ihn mit der Gruppe der übrigen einwertigen Elemente zusammenzuwerfen hat [die Formel $(\alpha - 0{,}0132)\ (l + 22) = 0{,}73$ leistet dies mit gutem Anschluss], oder ob H ebenso wie OH, beide durch die viel grössere Beweglichkeit und ihre kleinen Temperaturkoeffizienten von allen übrigen Ionen durch eine weite Kluft unterschieden, besonderen Gesetzen folgen, lässt sich noch nicht beantworten. Die verschiedene Grössenordnung könnte nämlich damit zusammenhängen, dass diese beiden Ionen zugleich Ionen des Lösungsmittels sind, und dieser Umstand könnte auch die übrigen Beziehungen beeinflussen.

Die übrigen Ionen zeigen Beweglichkeiten und Temperaturkoeffizienten von derselben Grössenordnung wie die einwertigen Elemente; sie liegen aber nicht in dem Kurvenzuge der letzteren. Ammonium und Rhodan bleiben in geringem Abstande, der aber grösser sein wird als die möglichen Beobachtungsfehler; alle beobachteten einwertigen Radikale der Sauerstoffsäuren haben beträchtlich kleinere, die zweiwertigen Ionen haben beträchtlich grössere Temperaturkoeffizienten als die einwertigen Elemente von gleicher Beweglichkeit.

2. Prüfung an der Erfahrung. Tab. 2 enthält beobachtete Temperaturkoeffizienten von Elektrolyten $\alpha_{18} = \left(\frac{1}{\chi}\frac{d\chi}{dt}\right)_{18}$ verdünnter Lösungen und die Fehler ber. — beob., welche hiergegen die Koeffizienten zeigen, die man aus Tab. 1 berechnet. Die Uebereinstimmung ist jetzt bei allen gut bekannten Werten fast vollkommen.

In Tab. 3 stehen die Temperaturkoeffizienten der Hittorfschen Ueberführzahlen. Zur Rechnung ist ausser den Zahlen der Tab. 1 die Hypothese herangezogen worden, dass auch bei den Ionen der Temperatureinfluss durch eine quadratische Formel dargestellt wird, deren Konstante des quadratischen Gliedes nach der früher gegebenen Regel (diese Zeitschr. **8**, 288) aus dem für 18⁰ geltenden Koeffizienten abgeleitet wird. Die Fehler bleiben innerhalb der Unsicherheit der Beobachtungen.

Tabelle 2.

Beobachtete Temperaturkoeffizienten $\alpha_{18} = \left(\frac{1}{\chi}\frac{d\chi}{dt}\right)_{18}$

	α_{18}	Δ[1])		α_{18}	Δ
$CsCl$	0,0214	0	$LiNO_3$	0,0225	+1
$RbCl$	216	0	$TlNO_3$	209	+1
KCl	217	0	$AgNO_3$	216	
$NaCl$	227	0	BaN_2O_6	220	0
$LiCl$	233	0	PbN_2O_6	224	
NH_4Cl	219	0	HNO_3	163	−2
$TlCl$	216	−1	$KClO_3$	216	
$BaCl_2$	226	0	KJO_3	224	−2
$MgCl_2$	233	0	$NaJO_3$	240	−1
$ZnCl_2$	232	−1	$LiJO_3$	247	+2
HCl	165	−1	$KC_2H_3O_2$	224	+1
KBr	216		$NaC_2H_3O_2$	242	−1
KJ	215		$NaC_5H_9O_2$	244	
KF	226	0	K_2SO_4	222	0
NaF	240	+1	Na_2SO_4	234	0
$KSCN$	219		Li_2SO_4	241	−1
$CsNO_3$	208	0	$MgSO_4$	239	0
$RbNO_3$	210	0	$ZnSO_4$	235	+2
KNO_3	211	0	H_2SO_4	164	+2
$NaNO_3$	221	0	KOH	190	

Tabelle 3.

Temperaturkoeffizienten der Ueberführzahl n des Anions.

	g-Aequ. Liter	Beobachter	Temp.-Grenzen	Mittl. Zunahme dn/dt beob.	ber.
KCl	0,084	Bein	10⁰ bis 76⁰	+0,0001	0,0000
$NaCl$	0,012	„	11 „ 51	−0,0006	−0,0006
$BaCl_2$	0,012	„	10 „ 50	−0,0009	−0,0005
HCl	0,01	„	9 „ 50	+0,0008	+0,0009
$AgNO_3$	0,06	„	(18) „ 76	−0,0003	−0,0005
$AgNO_3$	0,025	Löb u. Nernst	0 „ 26	−0,0006	−0,0006

3. Der Gang des Ueberführverhältnisses mit der Temperatur. Ein Ion von der Beweglichkeit l bei 18⁰ und dem Temperaturkoeffizienten α hat bei einer um Θ höheren Temperatur die Beweglichkeit $l(1 + \alpha\Theta)$. Bedeuten l', l'' und α', α'' diese Grössen bei zwei Ionen, so nähert sich deren Geschwindigkeitsverhältnis also mit wachsender Temperatur der Eins, d. h. die Hittorfsche Zahl dem Werte 0,5, falls für $l' \gtrless l''$ auch $\alpha' \lessgtr \alpha''$ ist. Für die einwertigen Elemente gilt dieses nach dem Vorigen stets. Dieser Satz ist aber nicht etwa dahin zu erweitern, dass der Unterschied der Beweglichkeiten verschwände; er wächst im Gegenteil mit steigender Temperatur, weil in der genannten Gruppe für $l' > l''$ stets $\alpha' l' > \alpha'' l''$ ist. Es lässt sich schätzen, dass gleichen Temperatursprüngen ein ungefähr gleicher Zuwachs des Geschwindigkeitsunterschiedes entspricht.

1) Δ ist die Differenz ber. — beob. in der vierten Decimale. Die Ionen NH_4, Ag, Pb, Br, J, SCN, ClO_3, $C_5H_9O_2$, OH kommen je nur einmal vor, so dass Beobachtung und Rechnung hier von selbst stimmen.

Bei Elektrolyten mit anderen als einatomigen einwertigen Ionen liegen die Verhältnisse verschieden. $AgNO_3$ und $BaCl_2$ z. B. verhalten sich wie jene Gruppe; die Folgerung steht mit dem Vorzeichen des von Löb und Nernst und von Bein gefundenen Ganges in Uebereinstimmung. Dagegen wird man unter anderem bei dem Jodat und Chlorat von Baryum oder Blei finden, dass steigende Temperatur das Ueberführverhältnis von der Eins weiter entfernt. Drittens kann auch zunächst eine Annäherung an die Gleichheit, mit weiter wachsender Temperatur aber ein Durchschreiten der Gleichheit erfolgen. Nach der Tabelle gilt dieses selten vorkommende Ueberholen der einen Beweglichkeit durch die andere z. B. für $Pb(NO_3)_2$, $LiJO_3$ und $AgClO_3$.

4. Theoretisches. Man wird annehmen müssen, das l und α bei den verschiedenen Ionen Funktionen einer dritten Grösse sind, wodurch sie auch in funktionale Beziehung zueinander treten. Diese dritte Grösse wird nun wahrscheinlich eine Eigenschaft des Lösungsmittels sein. Nach früheren Messungen ist der Bewegungswiderstand, den das Wasser den Ionen entgegensetzt von derselben Grössenordnung, wie der Bewegungswiderstand, den die Wasserteilchen aufeinander ausüben. Ferner existieren eine Anzahl weitere Beziehungen zwischen diesen beiden Widerständen, z. B. hat die Temperatur auf beide ungefähr denselben Einfluss (0,0253 bei 18°) u. s. w. Man würde diese Thatsachen mit der Annahme plausibel machen können, dass die Ionen im Wasser mit einer sie einhüllenden, je nach der Natur der Ionen verschiedenen Wassermenge wandern. Diese Wassermenge würde die Beweglichkeit der Ionen vorzugsweise bestimmen, und man würde bei dieser Annahme auch begreiflich finden, dass die Ionenbeweglichkeiten sich um gewisse Mittelzahlen, wie 34, 45, 55, 66, gruppieren. Freilich haben die bisherigen experimentellen Versuche eine, wenn überhaupt vorhandene, nur sehr geringe Hydratation erkennen lassen, doch ist wohl durch genauere Messungen eine Beantwortung der von Kohlrausch aufgeworfenen Hypothese am ehesten zu erhoffen. H. D.

Weitere Untersuchungen über das Leitvermögen von Elektrolyten aus einwertigen Ionen in wässeriger Lösung. Von F. Kohlrausch und H. von Steinwehr. Ber. d. kgl. preuss. Akad. d. Wissensch. **26**, 581 bis 587. Als Fortsetzung zweier Mitteilungen[1]), welche die Ionen K, Na, Li, Cl, NO_3 und JO_3 behandelten, wurden hier die Ionen Cs, Ag, Tl, J, Br, SCN, F und ClO_3 untersucht als Bestandteile der Salze $CsCl$, $TlCl$, KJ, KBr, $KSCN$, KF, NaF, TlF, $TlNO_3$, $AgNO_3$, $KClO_3$. Die Messungen wurden nach dem bekannten Verfahren vorgenommen. Einige dieser Salze zeigen ein von dem sonst bei den einwertigen Salzen beobachteten abweichendes Verhalten. Hierher gehören besonders die Thalliumverbindungen, von denen das Chlorid wie das Fluorid unerwartete Erscheinungen darbieten, die in älteren Bestimmungen (Franke, Zeitschrift f. physik. Chemie **16**, 467 [1895]) bei dem engeren Intervall und vielleicht wegen der geringeren Genauigkeit nicht hervortreten.

Chlorthallium ($TlCl$, des einwertigen Thalliums) unterscheidet sich in Lösung wesentlich von den Chloriden der Alkalimetalle. Es setzt in grosser Verdünnung freilich mit einem Leitvermögen von der Grösse etwa des KCl ein und befolgt im Anfange auch mit zunehmender Konzentration einen ähnlichen Gang wie die Alkalichloride. Aber schon von 0,001 normaler Konzentration an schlägt das Aequivalentleitvermögen Λ einen beschleunigt abnehmenden Gang ein. Man wird dieses, unter den einwertigen Salzen einzig dastehende Verhalten in Zusammenhang bringen mit der Fähigkeit des Thalliums, mehrwertig aufzutreten. Wahrscheinlich werden, analog den von Hittorf und von Grotrian und Wershoven untersuchten Cadmiumhalogensalzen, mit wachsender Konzentration komplexe Ionen gebildet. Der Vorgang ist nicht bis zu stärkeren Lösungsgehalten verfolgbar, weil die Löslichkeit des $TlCl$ bald oberhalb 0,01 normal aufhört. Das Bromid und Jodid sind noch weniger löslich.

Fluorthallium zeigte in grosser Konzentration nichts von einem ungewöhnlichen Gange; dieser unterscheidet sich von anderen 1×1 wertigen Elektrolyten nicht mehr als diese untereinander, TlF scheint also keine Komplexe zu bilden. Das Fluorthallium tritt aber in anderer Richtung aus dem gewöhnlichen Gange heraus: in verdünnter Lösung übersteigt sein Leitvermögen erheblich den Betrag, welcher nach dem gewöhnlichen Verhalten der Salze zu erwarten wäre, und von $^1/_{800}$ normal abwärts sogar die Zahl, welche der vollständig eingetretenen Dissociation in $Tl^{\cdot}$ und F' entspricht. Hierdurch ist bewiesen, dass andere Ionen als Tl und F auftreten, sehr wahrscheinlich ist Hydrolyse vorhanden. An anderen neutral reagierenden Salzen aus einwertigen Ionen kennt man ein solches Verhalten nicht; dasselbe hängt vielleicht mit der Fähigkeit des Thalliums, mehrwertig aufzutreten, zusammen. Gegen Indikatoren verhält es sich neutral. Das Fluorthallium erreichte in etwa $^1/_{3000}$ normaler Konzentration einen grössten Wert des Aequivalentleitvermögens, von da an abwärts scheinbar dem richtigen, den Ionen Tl und F entsprechenden Werte bei unendlicher Verdünnung

1) F. Kohlrausch und M. E. Maltby, diese Zeitschr. **7**, 526; F. Kohlrausch, ebenda.

sich nähernd. Eine zeitliche Aenderung wurde nicht bemerkt.

Silbernitrat zeigte in den verdünntesten Lösungen zwischen platinierten Elektroden ein zeitliches Anwachsen der Leitfähigkeit [1]), und zwar auch bei Ausschluss von Tageslicht. Diese Zeithydrolyse macht sich auch in dem etwas zu hoch beobachteten Λ der verdünntesten Lösungen (Tabelle S. 630) bemerklich, obwohl Verfasser, da die Veränderlichkeit sofort bemerkt worden war, die Beobachtung beschleunigten und die kleine Flüssigkeitsmenge zwischen den Elektroden vor jeder Widerstandsmessung durch Rühren der ein halbes Liter betragenden Lösung erneuerten. Der Vorgang gehört zweifellos zur Gruppe der Hydrolysen, welche durch fein verteiltes Platin beschleunigt werden. Doch zeigten hundertelnormale Lösungen von Silbernitrat, die wochenlang in Glasflaschen, sei es dunkel oder bei Tageslicht, gestanden hatten, keine merkliche Aenderung ihres Leitvermögens.

Wie früher wurde auf das zur Konzentration m bei 18° beobachtete Aequivalentleitvermögen Λ die Formel angewandt [2])

$$\frac{\Lambda_0 - \Lambda}{\Lambda^p} = c \cdot m^{1/2},$$

wo c, p und Λ_0 (= Leitfähigkeit bei der Konzentration Null) zu bestimmende Konstanten sind. Besonders die Aufstellung des Aequivalentleitvermögens Λ_0 in unendlicher Verdünnung bildet den Zweck der Rechnung. Diese Konstanten und ausserdem die für die Uebersicht bequemen Grössen [1])

$$A = c\,\Lambda_0^p \quad \text{und} \quad B = c\,\Lambda_0^{p-1}$$

sind in der folgenden Tabelle gegeben, die ausserdem die bleibenden Fehler von Λ als (beob. — ber.) enthält, die im allgemeinen sehr klein sind.

Die Formel zeigt sich, wie früher, überall mindestens bis zum zehntelnormalen Gehalte brauchbar. Auch $TlCl$ ist nach ihr berechnet worden, um sein Λ_0 in willkürfreier Weise abzuleiten. In diesem einzigen Falle wird der Exponent p negativ. Die Uebereinstimmung lässt aber auch hier nichts zu wünschen. Die Kurve für TlF zeigt, wie oben hervorgehoben wurde, in grosser Verdünnung wegen der Hydrolyse einen ganz anderen Charakter. Um so beachtenswerter erscheint, dass die späteren Teile, von $m = 0{,}02$ an, der Formel sich gut fügen, und zwar mit $\Lambda_0 = 112{,}4$, während 112,6 der als $Tl + F$ abgeleitete Wert ist. Man leitet also aus den späteren Teilen der Kurve nahe das richtige Λ_0 ab.

Die Ionenbeweglichkeiten im Wasser bei 18°. Die Zerlegung der für die Salze geltenden Λ_0 in die Ionenbeweglichkeit l' und l'' geschieht, da in jedem Salz ein Ion von schon früher aufgestellter Beweglichkeit vorkommt, einfach aus der Beziehung $l' + l'' = \Lambda_0$.

Nur an zweien von den neuen Ionen, Tl und F, lässt sich die Unabhängigkeit der Be-

1) Das Leitvermögen einer 0,0001 normalen Lösung, die in einem kleinen Gefäss mit platinierten Elektroden hergestellt wurde, wuchs, auch im Dunkeln, mit der Zeit um etwa 18%.

2) Kohlrausch, diese Zeitschr. **7**, 526.

1) Der Dissociationsgrad α in gebräuchlicher Auffassung wird dann durch $\frac{1-\alpha}{\alpha^p} = Bm^{1/2}$ bestimmt.

m $\frac{\text{g-Aequ.}}{\text{Liter}}$	KBr		KJ		$KSCN$		$KClO_3$		KF		NaF	
0,0001	131,15	−16	129,76	−32	120,22	−18	118,63	−15	110,47	−07	89,35	−05
0,0002	130,86	−08	129,50	−22	120,02	−04	118,35	−07	110,22	+01	89,06	−03
0,0005	130,15	−05	128,97	−05	119,38	±	117,68	−03	109,57	±	88,49	−01
0,001	129,38	−01	128,25	+01	118,64	±	116,92	+01	108,89	+01	87,86	+01
0,002	128,32	+01	127,21	+01	117,65	+01	115,84	+01	107,91	−02	86,99	+04
0,005	126,40	+06	125,33	+02	115,81	±	113,84	+06	106,16	+02	85,27	+02
0,01	124,40	+04	123,44	+01	113,95	−01	111,64	+02	104,28	−01	83,48	+0,2
0,02	121,87	−02	121,10	−01	111,59	−03	108,81	±	101,87	−03	81,1	±
0,05	117,78	−02	117,26	−06	107,74	+02	103,74	−16	97,73	−08	77,03	−0,1
0,1	114,22	+11	113,98	+05	104,28	+12	99,19	−01	94,02	+10	73,14	+01
0,2	110,40	+45					93,73	+07			68,0	−5
0,5	105,37		106,2		95,69		85,28	+11	82,6		60,0	
1			103,60		91,61				76,00		51,9	
$\Lambda_0 =$	132,30		131,1		121,30		119,70		111,35		90,15	
$p =$	3,725		4,30		3,38		1,86		2,36		1,64	
$1000 \cdot c =$	0,001250		0,0000779		0,008207		12,54		1,219		47,19	
$A =$	99,97		99,07		90,72		91,93		82,41		75,85	
$B =$	0,7556		0,7558		0,7479		0,7682		0,7402		0,8415	

m g-Aequ./Liter	$Tl F$	$Tl Cl$	$Tl NO_3$	$Ag NO_3$	$Cs Cl$	$Rb Cl$
0,0001	114,38	130,33 −11	126,63 −15	115,01 +07	132,3 −3	132,3 +2
0,0002	114,64	130,00 −03	126,30 −08	114,56 −03	132,0 −2	
0,0005	114,45	129,18 −01	125,61 +02	113,88 −01	131,38 −09	
0,001	113,25	128,23 +03	124,70 −01	113,14 +01	130,68 +03	130,3 ±
0,002	111,29	126,81 +03	123,48 ±	112,07 +01	129,52 +01	
0,005	108,18	123,73 −07	121,11 +03	110,03 +01	127,47 +05	
0,01	105,44 +55	120,21 +05	118,38 −06	107,80 −01	125,20 −05	125,3 ±
0,02	102,22 +03					
0,05	97,38 −02		107,93 −15	99,50 −03		
			101,19 +13			
0,1	92,61 −15			94,33 +11	113,55 +14	113,9 ±
0,2						
0,5	78,78 +17			77,5		
1	71,54			67,6		101,9
$\Lambda_0 =$	112,5	131,47	127,75	115,80	133,6	133,0
$p =$	1,60	−1,42	0,616	1,17	2,70	2,60
$1000 \cdot c =$	44,44	101600000	4916	334,4	0,1810	0,2705
$A =$	85,04	99,57	97,53	86,86	99,4	90,0
$B =$	0,7735	0,7572	0,9611	0,7501	0,744	0,677

weglichkeiten prüfen, da die übrigen Ionen je nur einmal vorkommen. Man findet

$$
\begin{aligned}
Tl\,Cl \quad \Lambda_0 &= 131{,}47 \\
\text{hiervon ab für } Cl \quad l' &= 65{,}44 \\
\text{bleibt für } Tl \quad l'' &= 66{,}03 \\
Tl\,NO_3 \quad \Lambda_0 &= 127{,}75 \\
\text{hiervon ab für } NO_3 \quad l' &= 61{,}78 \\
\text{bleibt für } Tl \quad l'' &= 65{,}97
\end{aligned}
$$

Also für Tl im Mittel $66{,}00 \pm 0{,}03$.

$$
\begin{aligned}
KF \quad \Lambda_0 &= 111{,}35 \\
\text{ab für } K \quad l'' &= 64{,}67 \\
\text{bleibt für } F \quad l' &= 46{,}68 \\
Na\,F \quad \Lambda_0 &= 90{,}15 \\
\text{ab für } Na \quad l'' &= 43{,}55 \\
\text{bleibt für } F \quad l' &= 46{,}60
\end{aligned}
$$

Also für F im Mittel $46{,}64 \pm 0{,}04$.

Die übrigen Werte erhält man einfach aus den neuen Λ_0 durch Abziehen der früher aufgestellten Beweglichkeiten für Cl oder NO_3 oder K. Wenn die früheren Zahlen eingereiht werden, so sind die Beweglichkeiten im Wasser bei 18° für die je acht positiven und negativen einwertigen Ionen:

Li	Na	K	Rb	Cs
33,44	43,55	64,67	67,6	68,2

NH_4	Tl	Ag
64,4	66,00	54,02

F	Cl	Br	J	SCN
46,64	65,44	67,63	66,40	56,63

NO_3	ClO_3	JO_3
61,78	55,03	33,87

In den beiden Triaden K, Rb, Cs und Cl, Br, J treten bekanntlich nur kleine Unterschiede auf. Um deren Vorzeichen sicherzustellen, wurde auf Reinheit der Salze hier besonderes Gewicht gelegt. Innerhalb der drei Metall-Ionen steigt die Beweglichkeit ein wenig mit dem Atomgewicht; Cs hat überhaupt unter allen einwertigen Ionen (ausser H und OH) die grösste Beweglichkeit. Unter den Halogenen aber zeigt das Brom, also das in der Mitte stehende Element, den grössten Wert. Beide Thatsachen stimmen mit den von Ostwald sowie von Bredig und Boltwood bei 25° erhaltenen Resultaten überein.

Als Näherungswerte mögen zur Vervollständigung noch aus den älteren Bestimmungen bei 25° hauptsächlich von Ostwald und von Walden, Bredig und Franke die Beweglichkeiten anderer negativer einwertiger Ionen im Wasser bei 18° abgeleitet werden, was jetzt, wo man über die Temperaturkoeffizienten nach Analogie einigermaassen urteilen kann, etwas sicherer geschieht als bei dem früheren Versuch.

BrO_3	ClO_4	JO_4	MnO_4	CHO_2
46,2	64,7	47,7	53,4	46,7

$C_2H_3O_2$	$C_3H_5O_2$	$C_4H_7O_2$	$C_5H_9O_2$	$C_6H_{11}O_2$
35,0	31,0	27,6	25,7	24,3

H. D.

VON DER DÜSSELDORFER AUSSTELLUNG.

Vorläufiger Bericht.

Da ein eingehenderer Artikel über die elektrochemische Industrie der Düsseldorfer Ausstellung erst in einiger Zeit erscheinen kann, sei für diejenigen, die in den Herbstferien Düsseldorf zu besuchen gedenken, schon jetzt ein Abriss des dort Sehenswerten gegeben. Dieser Abriss soll aber vorzugsweise ein Führer für Elektrochemiker sein, so dass alles, was dem Elektrochemiker allzu fern liegt, unberücksichtigt geblieben ist. Natürlich ist es nicht möglich, eine Auswahl des „Sehenswertesten" zu treffen, die jeden Besucher und Aussteller befriedigen wird; ich werde daher die Sachen aufzählen, die mich besonders gefesselt haben, abgesehen natürlich von solchen Dingen, die mit der Elektrochemie gar nichts zu thun haben, wie Panoramen, Kunstpalast (Klingers Beethoven!) u. s. w.

Wir wollen zunächst die Firmen aufführen, die in eigenen Pavillons ihre Ausstellung untergebracht haben.

Wenn man durch das Rheinthor kommt, trifft man gleich links, am Anfang der Allee, die sich durch ein Drittel des ganzen Ausstellungsplatzes zieht, den Pavillon 27[1]) von Krupp, kenntlich an den aussen davorstehenden imposanten Nickelstahlpanzerplatten, mit und ohne Schusswunden. Im Pavillon ist ausser einer Mineralausstellung von Interesse ein Pochwerk für Gold und andere Erze, ein Modell eines Pochwerkes, Schüttelherd für Erzaufbereitung, elektromagnetische Erzscheider, Modell eines Ofens für Amalgamabtreibung und Goldschmelze.

Etwas weiter hin an derselben Seite der Allee hinter der Halle III, und schräg gegenüber dem Kunstpalast, befindet sich im Pavillon 40 eine komplette Anlage zur Erzaufbereitung auf nassem und elektromagnetischem Wege, die an mehreren Wochentagen nachmittags in Schwung ist, ausgestellt von der Maschinenbau-Anstalt Humboldt in Kalk bei Köln. — Der Halle III gegenüber liegt die Maschinenhalle, die zu besuchen sich natürlich durchaus lohnt. Ausser einer Anzahl Kraftgasmaschinen (Pavillon 87 Maschinenbau-A.-G., vorm. Klein in Dahlbruch, und Pavillon 86 Kölnische Maschinenbau-A.-G., die seitlich der Haupthalle angebaut sind) finden sich dort elektrische Riesenmaschinen, eine Dampfstrahlturbine und manch anderes, was man wohl kaum leicht wieder zu sehen Gelegenheit hat. Am Ende der Allee liegt der Pav. 79 der Thermit-Gesellschaft, in dem an gewissen Nachmittagen Versuche im Thermitschmelzen gemacht werden. Das Verfahren ist seit dem letzten Bericht in unserer Zeitschrift erheblich vervollkommnet worden; man findet dort geschweisste Schienen, eine Welle von etwa 30 cm Durchmesser, die geschweisst und wieder durchgeschnitten ist, und an der man auf dem polierten Schnitt die Schweissstelle nicht wieder finden kann, 28 mal mit Thermitschweissung ausgebesserte Rohre, die fortwährend unter 40 bis 70 Atm. Druck stehen u. a. m. Ferner eine reichhaltige Sammlung von schwerschmelzbaren, auch seltenen Metallen, künstlichem Korund, Zinnbarren, von Weissblechabfällen gewonnen u. s. w. Links von dem Pavillon Goldschmidts liegt der Pavillon 50 der Düsseldorfer Handelskammer, in welchem eine von Langbein & Co. gelieferte Schnellgalvanoplastikanlage aufgestellt ist.

Nahe bei 79, etwas abgelegen hinter dem grossen Gebäude 97, liegt der Pavillon 96 der Akkumulatoren-A.-G., Fabrik in Hagen; in demselben ist nichts weiter als eine grosse, in tadelloser Ordnung sich befindliche Akkumululatorenbatterie. Auf dem Wege von Pav. 79 nach Pav. 96 muss man die Ausstellung der Gasmotorenfabrik Deutz, A.-G., mitnehmen (Pavillon 95a, an den Pavillon 95 angebaut), da man dort eine sehr vollständige, auch für die Geschichte der Gasmotoren interessante Kollektion von Leuchtgas- und Gichtgasmotoren findet, sowie einige vollständige Generatorgasanlagen. Besonders sei aufmerksam gemacht auf eine 1200 pferdige Viercylinder-Hochofengasmaschine, die in dem Pavillon 95 (Gute Hoffnungs-Hütte) in Verbindung mit einem Gebläse steht. Bevor man sich in die für uns hauptsächlich in Betracht kommende Halle II begiebt, dem grössten Gebäude der Ausstellung, mag man noch Pavillon 69 besuchen, der sich ganz in der Nähe des südlichen Eingangs der Halle befindet. Er ist von den Vereinigten Zinkwerken angelegt und enthält eine Uebersicht über die ganze Zinkindustrie, Zinkbleche, -Papier, -Wolle, -Erze u. s. w. Ferner einige von der Firma Carl Fecht in Oberhausen ausgestellte verkupferte, vernickelte und vermessingte Zinkbleche.

Halle II enthält die Gruppen I (Bergbau- und Salinenwesen), II (Hüttenwesen), III (Metallindustrie), V (Elektrizität), VII (chemische Industrie), XVII wissenschaftliche Apparate) und andere, die aber für die Elektrochemie nicht in Betracht kommen. Gruppe I, II, III und V liegen an der Südseite, VII an der Nordseite der Halle, XVII in der Mitte. Ich werde nur dasjenige kurz aufzählen, was ich dort mich Interessierendes gefunden habe, im übrigen möchte ich auf den später erscheinenden Bericht verweisen. Ausserdem bitte ich die Firmen, die ich übersehen haben sollte, mich darauf aufmerksam machen zu wollen (Adresse: Aachen, Theresienstrasse 19), damit ich bei dem eingehenderen Bericht ein möglichst vollständiges Bild bekomme. Auch würden mir eingehendere Mitteilungen von sämtlichen Firmen, die mit der Elektrochemie zu thun haben, über die ihnen zu Gebote stehenden Kraftquellen, Menge und Art ihrer Produkte und die angewandten Verfahren u. s. w. sehr willkommen sein. — Gruppe I. Bergwerks-A.-G. Bliesenbach: Modell des Bergwerkes, Zink, Bleierze, Silber. Bergwerks-A.-G. Juno: Zink und Bleierze. Bergwerkschaft Bunthausen, Gangart im kleinen mit Erzführung. Gewerkschaft Peterszeche und Loh-

1) Die Nummern beziehen sich auf die Karte des offiziellen Ausstellungskatalogs.

mannsfeld: Aufbereitungsprodukte, Darstellung eines Erzanbruches. Gewerkschaft Selbecker Bergwerksverein: Erz und Kiesproben. Gewerkschaft Wildberg: Erze. — Gruppe II. Bergschule Siegen: Mineralien und Schülerarbeiten. Heinr. Macco: Seilbahnmodell. Wassergassyndikat, System Dellwick-Fleischer: Wassergasgenerator, Modell. — Gruppe III. A.-G. des Altenbergs (Vieille Montagne): Gruben- und Aufbereitungspläne. Gruben- und Zinkhüttenprodukte, Darstellung von Zinkverwendung. Basse & Fischer: Geschirre aus aluminiumplattiertem Kupferblech, Reinaluminium, Reinnickel, vernickelte und versilberte Tafelgeräte aus Messing und Alpacca u. s. w. Elmores Metall-A.-G.: Nahtlose, elektrolytisch erzeugte Kupferwaren, wie Röhren, Cylinder, Windkessel u. s. w., verkupferte Eisenrohre, Walzen u. s. w. Gottfried Hagen: Blei- und Zinnapparate, Zinkelektroden für Primärelemente. W. C. Heraeus: Höchst interessante Ausstellung von grossen, geschweissten Aluminiumgegenständen, Röhren, Kesseln u. s. w., ferner die in der Würzburger Versammlung vorgeführten Oefen. Küken & Halemeier, Apparate für chemische Laboratorien. — Gruppe IV. Ados, Feuerungstechnische Gesellschaft: Apparat zur selbstthätigen Kontrolle der Kohlensäure in Heizgasen. Gasmotorenfabrik Schmitz: Gas- und Generatorgasmotoren. Louis Soest & Co., Zwillingsgasmotor für Hochofen-, Kokesofen-, Generator- und Leuchtgas. — Gruppe V. Hier sind die Akkumulatoren-Ausstellungen zu finden, z. B. solche von Akkumulatorenfabrik, A.-G., Hagen, Akkumulatorenwerke E. Schulz, Akkumulatorenwerk System Pollak, A.-G., Behrend-Akkumulatoren-Werke, Bleiwerk Neumühl, Morian & Co., bei denen man z. B. bei Hagen riesige Akkumulatorenzellen von 10368 Ampèrestunden und 2 Volt in ein Gefäss eingebaut findet. Ferner ist von besonderem Interesse für den wissenschaftlichen Elektrochemiker die Ausstellung wissenschaftlicher Instrumente von Hartmann & Braun; man lasse sich dort den Elektromagneten von 38000 cgs Feldstärke (3,3 Ohm, 20 Amp.) vorführen. Gebr. Raacke, elektrolytechnische Fabrik, Aachen, haben eine komplette Laboratoriumseinrichtung für Elektrolyse ausgestellt, Schniewindt: elektrische Heizöfen und Kochapparate, sowie Widerstände aus Asbestgeweben mit Excelsiordraht. — Gruppe VII. Hier ist viel Interessantes zu finden. Besonders hervorgehoben sei die Ausstellung der Chemischen Fabrik Rhenania mit Modellen von Apparaten der chemischen Grossindustrie und vielen Produkten der Firma, Franz Eisenach & Co., sowie Siebert mit ihren Platin-, Gold-, Silbersachen, anderen Platinmetallen, Erzen u. s. w. Die Nickel-A.-G., vorm. Fleitmann in Witten, Nickel- und Kobaltmetalle, Nickel- und Kobaltsalze.

Schliesslich findet man in Gruppe XVII (wissenschaftliche Instrumente) analytische Präzisionswagen von Gebr. Bosch, Glasbläserei-Erzeugnisse von Gerhardt, Messinstrumente zum Schulgebrauch von Hartmann & Braun, Apparate und Geräte für chemische Laboratorien von Strochlein & Co.

Ich denke, dass ich das meiste, was mit der Elektrochemie zusammenhängt, erwähnt habe, bin mir aber, wie gesagt, wohl bewusst, dass ich leicht dieses oder jenes übersehen haben kann. Damit das bei dem ausführlichen Bericht nicht ebenfalls geschieht, wiederhole ich die Bitte an die Firmen, mich durch Zusendung ihrer Ausstellungskataloge zu unterstützen, mir auch sonstige Angaben zukommen zu lassen.

Dr. Heinr. Danneel.

HOCHSCHUL- UND PERSONAL-NACHRICHTEN.

Berlin. Hilbert (Mathem.) aus Göttingen lehnte den Ruf als o. Professor nach Berlin ab. — An der Universität hat sich für Chemie Dr. Spiegel habilitiert.

Breslau. Pd. Gadamer aus Marburg (pharm. Chemie) wurde als o. Professor berufen. — Privatdozent Dr. Scholtz (Chemie) erhielt das Prädikat „Professor".

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie (früher Deutsche Elektrochemische Gesellschaft).

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Landtagsabgeordneten Dr. H. T. Böttinger, Elberfeld, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Bunsen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit, und zwar nach dem Auslande unter Kreuzband, nach dem Inlande ohne solches, wie bei Tageszeitungen. Die Nachlieferung fehlender Nummern ist deshalb im Inlande möglichst bald bei der Bestell-Postanstalt nachzusuchen, ebenso ist diese — wie auch die Geschäftsstelle — von Adressenänderungen zu benachrichtigen. Etwaige weitere Mitteilungen über fehlende Hefte, insbesondere vom Auslande, sind an die Geschäftsstelle zu richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT
FÜR
ELEKTROCHEMIE.

Herausgegeben

von der Deutschen Bunsen Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie (früher Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft)

unter Leitung von

Prof. Dr. R. ABEGG-Breslau.

Verlag von WILHELM KNAPP in Halle a. S.

Nr. 35. | 28. August 1902. | VIII. Jahrgang.

Die Zeitschrift für Elektrochemie erscheint wöchentlich einmal an jedem Donnerstag im monatlichen Umfang von etwa 8 Bogen. Das Abonnement kostet vierteljährlich Mk. 5,—. Für Mitglieder der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft kostenfrei. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post (Post-Zeitungs-Katalog Nr. 8485), sowie die Verlagsbuchhandlung von Wilhelm Knapp in Halle a. S., Mühlweg 19, entgegen; Inserate werden für die dreigespaltene Petitzeile mit 30 Pfg. berechnet. Bei Wiederholungen tritt Ermässigung ein.

Die Adresse der Redaktion für Manuskripte u. s. w. ist: Professor Dr. R. Abegg, Breslau, Kaiser Wilhelmstrasse 70. Alle **geschäftlichen Zusendungen** werden an Herrn Privatdozent Dr. H. Danneel, Aachen, Theresienstrasse 19, erbeten. Von Originalarbeiten werden, wenn andere Wünsche **auf den Manuskripten** oder **Korrekturbogen** nicht geäussert werden, den Herren Autoren 25 Sonderabdrücke zugestellt.

Inhalt des fünfunddreissigsten Heftes.

Namen- und Sach-Register.

(Fortsetzung umseitig.)

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 35. 28. August 1902. VIII. Jahrgang.

ÜBER DAS VERHALTEN DER UNTERCHLORIGEN SÄURE UND IHRER SALZE BEI DER ELEKTROLYSE.

Von *F. Foerster* und *Erich Müller*.

(Aus dem elektrochemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.)

1. Einleitung.

Dass die Hypochlorite bei der Elektrolyse neutraler oder schwach saurer Alkalichloridlösungen Zwischenprodukte auf dem Wege zu den chlorsauren Salzen sind, wird heute wohl nicht mehr bezweifelt, und vielfach ist diese Auffassung auch auf die bei der Elektrolyse so eigenartig sich verhaltenden alkalischen Alkalichloridlösungen ausgedehnt worden. Wiederholt ist daher bei den zur Klärung der Erscheinungen bei der Alkalichloridelektrolyse unternommenen Untersuchungen auf die Wichtigkeit eines Studiums der Elektrolyse der Alkalihypochlorite hingewiesen worden.

Brochet[1]) elektrolysierte starke Hypochloritlösungen, wie sie beim Einleiten von Chlor in Alkalilauge entstehen, und fand, dass dabei das Chlorat sich viel schneller bildete, als es möglich wäre, wenn dies durch primäre anodische Oxydation im Sinne der Gleichung:

(1) . . . . $ClO' + 2O = ClO'_3$

vom Strome erzeugt würde. Brochet nimmt zur Deutung dieser Entstehung des Chlorats bei der Hypochloritelektrolyse an, dass hier die an der Anode auftretende unterchlorige Säure durch eine Selbstoxydation in Chlorsäure übergeht. Da die Entstehung jener an die Entwicklung von Sauerstoff gebunden ist, so darf dann, wenn man die Menge des letzteren auf die bei der Elektrolyse verbrauchte Strommenge bezieht, der durch die Selbstverwandlung der unterchlorigen Säure sich bildende Chloratsauerstoff nicht eigentlich mehr als besonderes Erzeugnis der Stromarbeit in Rechnung gesetzt werden. Brochet erteilt dieser Art von Vorgang die besondere Bezeichnung: réaction accessoire.

Ganz dasselbe, was er hinsichtlich der Chloratbildung fand, hatte schon früher E. Müller[2]) beobachtet, als er mit Benutzung eines Diaphragmas alkalische Hypochloritlösungen der anodischen Stromwirkung unterwarf. Es wurde damals geschlossen, dass diese Chloratbildung sekundär, d. h. durch die Wirkung der an der Anode frei werdenden unterchlorigen Säure auf Hypochlorit erfolge. Da bei diesem nach der Gleichung:

(2) . $ClO' + 2HOCl = ClO'_3 + 2H^{\cdot} + 2Cl'$

verlaufenden Vorgange Salzsäure entstehen muss und wieder neue unterchlorige Säure bilden kann, so war wohl auch diese Vorstellung ausreichend, um die im wesentlichen ohne unmittelbares Zuthun des Stromes eintretende Chloratbildung zu deuten.

Diese Versuche E. Müllers liessen aber auch stets eine gewisse Zunahme des Gesamtgehaltes an aktivem Sauerstoff in der Anodenlauge erkennen. Dies wurde als Zeichen dafür angesehen, dass neben der sekundären Chloratbildung eine solche auch primär durch anodische Oxydation im Sinne von Gleichung 1 erfolgen könne.

Bei dieser Untersuchung wurde von reinen, chloridfreien Hypochloritlösungen ausgegangen. Dass die Anodenlauge durch die Elektrolyse chloridhaltig wurde, stand in bester Uebereinstimmung mit der Annahme der sekundären Chloratbildung. Da aber bei Stromdurchgang durch die anfangs neutrale Hypochloritlösung kein Chlor aus der Anodenzelle entwich, bis Hypochlorit und Chlorid zu etwa gleichen Molekeln im Elektrolyten vorhanden waren, so wurde geschlossen, dass ClO'-Ionen leichter entladbar seien als Cl'-Ionen.

Diese Beweisführung aber wurde unsicher, als sich zeigte[1]), dass Chlor auf gelöste unterchlorigsaure Salze einwirkt, unter Erzeugung freier unterchloriger Säure, dass also bei den genannten Versuchen vor dem Auftreten freien Chlorgases Cl'-Entladung hatte stattfinden können.

1) Bull. de la Soc. Chim. **23**, 726 und Compt. rend. **131**, 340.

2) Zeitschr. f. anorg. Chemie **22**, 68 und 69.

1) Journ. f. prakt. Chemie **63**, 143 bis 145.

Das alsdann im Elektrolyten verbleibende Chlor reagiert nach der Gleichung:

(3) $Cl_2 + NaOCl + H_2O = 2HOCl + NaCl$.

Es vermehrt sich also der Gehalt des Elektrolyten an aktivem Sauerstoff, ohne dass dies auf eine Chloratbildung zurückgeführt zu werden braucht. Es konnte infolgedessen auch in den früheren Versuchen keine sichere Stütze mehr für die Annahme primärer Chloratbildung nach Gleichung 1 erblickt werden.

Diese Sachlage veranlasste im Verein mit weiteren, die Chloridelektrolyse betreffenden Ueberlegungen eine Wiederaufnahme und Erweiterung der Untersuchungen über die Elektrolyse der Hypochlorite.

2. Ueber das Anodenpotential, bei welchem die Elektrolyse von Hypochloritlösungen stattfinden kann.

Um den Verlauf der Elektrolyse einer Hypochloritlösung näher kennen zu lernen, wurde der Anstieg des Stromdurchganges bei wachsenden polarisierenden Kräften bestimmt und die Ergebnisse in bekannter Weise in eine Strom-Spannungskurve eingetragen.

Aehnliches ist schon von Wohlwill[1]) ausgeführt worden. Er verglich den Stromdurchgang durch eine normale Chlornatriumlösung, welche zugleich 0,01-normal durch $NaOH$ war, mit demjenigen durch die gleiche Lösung, welche ausser durch $NaOH$ auch noch durch $NaOCl$ 0,01-normal war. Es zeigte sich, dass der Hypochloritzusatz wenig oberhalb der zur OH-Entladung nötigen Spannung die vom Elektrolyten durchgelassene Stromstärke erheblich vergrössert. Da die von Wohlwill benutzten Hypochloritlösungen aber hoch verdünnt und zudem chloridhaltig waren, erschien eine Neuuntersuchung zumal im Hinblick auf stärkere und reine, möglichst nahe neutrale Hypochloritlösungen erwünscht.

Das dabei benutzte Verfahren war das Le Blancsche[2]) in der von E. Müller[3]) beschriebenen Ausführungsform. Es wurde eine Lösung von reinem, chloridfreiem Natriumhypochlorit untersucht, welche in Bezug auf dieses Salz normal war und so viel freies Alkali enthielt, dass sie 0,025-fach normal alkalisch war. Selbstverständlich war der Apparat so eingerichtet, dass kein Hypochlorit an die Kathode kam. Das Anodenpotential wurde gegen eine Dezinormal-Kalomelelektrode gemessen, deren Wert gegen die Normalwasserstoffelektrode zu 0,339 Volt angenommen wurde. Die Ergebnisse sind auf die letztere bezogen, sie wurden mit einem $^1/_2$ cm langen, $^1/_2$ mm dicken Draht aus glattem Platin gewonnen und sind in folgendem zusammengestellt.

Uebersicht 1.

Polarisierende Spannung E in Volt.	Klemmenspannung e in Volt.	Anodenpotential gegen die Wasserstoff-Elektrode in Volt.	$E-e$
1,60	1,599	0,912	0,001
1,76	1,756	1,069	0,004
1,84	1,833	1,146	0,007
1,92	1,906	1,219	0,014
2,00	1,976	1,289	0,024

I — 1/1 n-NaClO, 0,025 n-NaOH

II — 1/1 n-NaCl, 0,01 n-NaOH

0,8 0,9 1,0 1,1 1,2 1,3 1,4 1,5 1,6 1,7 1,8 1,9 2,0 2,1

Potentiale gegen H_2/n H·

Fig. 189.

In der obenstehenden Kurventafel (Fig. 189) sind in Kurve I die in der Uebersicht 1 zusammengestellten Messungsergebnisse graphisch eingetragen. Kurve II bezieht sich auf eine normale Chloridlösung, welche 0,01-normal durch $NaOH$ war und nach den Bedingungen, unter denen sie erhalten ist, mit Kurve II unmittelbar vergleichbar ist.

Man ersieht, dass unterhalb des bei 0,88 Volt zu setzenden Entladungspotentials der OH'-Ionen in normaler Alkalihydratlösung ein nennenswerter Stromdurchgang durch eine normale Hypochloritlösung nicht beobachtet wurde, die ClO'-Ionen also jedenfalls nicht leichter entladbar sind als OH'-Ionen von gleicher Konzentration. Aber schon bei 0,9 bis 1,0 Volt Anodenpotential beginnt eine merkliche

1) Diese Zeitschr. **5**, 59.
2) Zeitschr. f. physik. Chemie **12**, 333.
3) Diese Zeitschr. **6**, 543.

Elektrolyse, offenbar durch Entladung der in der Lösung vorhandenen Hydroxylionen. Bei weiterem Anstieg der polarisierenden Spannung geht auch der Stromdurchgang stetig in die Höhe, ohne dass eine Unstetigkeit, welche etwa den Beginn der Entladung von ClO'-Ionen andeuten könnte, im Kurvenverlauf hervorträte. Ganz ähnlich ist die Strom-Spannungskurve, welche Dony-Hénault[1]) für Natriumkarbonatlösung bestimmt hat.

Ein solches Verhalten ist aber in diesen Fällen nur zu erwarten. Nach der Auffassung von Nernst und Glaser bedeutet ein Knick in einer Stromspannungskurve, dass bei dem, diesem Kurvenpunkt entsprechenden Potential eine an der Elektrode vorhandene Ionenart an der Entladung teilzunehmen beginnt. Ein plötzlicher starker Anstieg des Stromdurchganges ist aber an diesem Punkte nur dann zu erwarten, wenn die an der Elektrode herrschende Konzentration des betreffenden Ions durch den Stromdurchgang selbst keine erhebliche Aenderung erfährt. Da aber die Anionen vieler Sauerstoffsalze in Gestalt der zugehörigen freien Säuren in die Anodenlösungen zurückkehren, so ist der genannten Voraussetzung bei der elektrolytischen Zerlegung gelöster Salze nur genügt, wenn der Dissociationsgrad von Salz und freier Säure kein wesentlich verschiedener ist, d. h. nur bei der Elektrolyse der Salze starker Säuren.

Bei dem Hypochlorit handelt es sich nun aber um das Salz einer sehr schwachen Säure. Würde deren Anion, also das ClO'-Ion, an der Elektrolyse teilnehmen und dabei, analog den Anionen anderer Säuren, in Gestalt von freier unterchloriger Säure in die Lösung zurückkehren, so wird an der Anode eine um so stärkere, und zwar stetige Verminderung der Konzentration der ClO'-Ionen eintreten, je mehr der Stromdurchgang sich steigert. Es wird also eine dauernd immer grössere Entladespannung für die fortschreitende Abscheidung der ClO'-Ionen erforderlich werden; ein durch einen Knickpunkt in der Strom-Spannungskurve angezeigtes Entladungspotential für ClO'-Ionen gegebener Konzentration lässt sich also nicht feststellen.

Der gleiche Kurvenverlauf aber wäre zu beobachten, wenn bei der Hypochloritelektrolyse der anodische Vorgang nur in der Entladung von OH'-Ionen bestände. Bei geringem Stromdurchgang würden die anfangs durch das Alkali der Lösung, bezw. durch die Hydrolyse des Hypochlorits der Anode zugeführten Hydroxylionen wohl genügen. Sinkt bei wachsender Stromstärke die Hydroxyl-Ionenkonzentration der Anode allmählich, so wird an der Anode die unterchlorige Säure ebenso allmählich ihre Konzentration vermehren, jedoch ohne dass in der Wasserstoff-Ionenkonzentration an der Anode irgend eine plötzliche Aenderung eintritt. Diese muss bei wachsendem Stromdurchgang auch weiter stetig ansteigen, indem anodisch immer mehr Hypochlorit in unterchlorige Säure übergeht, und so sich dem in einer reinen Lösung der letzteren herrschenden Werte nähern, und ebenso stetig muss die zur Abscheidung von OH'-Ionen aus der Lösung erforderliche Spannung ansteigen. Es bedarf wohl kaum der Erwähnung, dass der allgemeine Charakter der Strom-Spannungskurve nicht davon beeinflusst wird, ob der anodisch abgeschiedene Sauerstoff als Gas entweicht oder durch eine etwaige depolarisierende Wirkung des Hypochlorits zu Oxydationswirkungen in der Anodenlauge verbraucht wird.

Durch Bestimmung der Zersetzungsspannung von Hypochlorit ist also die Frage nach dem Entladungspotential der ClO'-Ionen nicht zu lösen. Demgemäss kann auch so nicht entschieden werden, ob bei gleicher Konzentration ClO'-Ionen leichter entladbar seien als Cl'-Ionen. Die gegenseitige Lage der Kurven II und IV aber zeigt, dass die Elektrolyse einer Alkalichloridlösung erst bei höheren Potentialen beginnt und lebhafter wird, als diejenige einer äquivalenten Hypochloritlösung.

Hieraus folgt ohne weiteres, in Uebereinstimmung mit der Thatsache, dass Chlor aus Hypochlorit unterchlorige Säure frei macht, dass an einer Anode, an der in neutraler Alkalichloridlösung lebhafte Elektrolyse stattfindet, eine nur sehr geringe Konzentration von ClO'-Ionen bestehen kann. Sind diese Anionen vor Beginn der Elektrolyse in reichlicher Menge in der Lösung vorhanden, so müssen sie durch direkte Entladung, oder mittelbar durch OH'-Entladung erst stark vermindert werden, damit

1) Diese Zeitschr. 7, 60.

an der Anode die für die Elektrolyse neutraler Alkalichloridlösungen kennzeichnenden Vorgänge in erheblichem Umfange beginnen können.

Dass diese Forderung der Theorie erfüllt wird, lehrt folgender Versuch Nr. 1. 180 ccm einer fünffach normalen, mit Chromat versetzten, neutralen Chlornatriumlösung wurden über Nacht bei 12° zwischen einer 3×5 qcm grossen platinierten Anode und zwei aus glattem Platindraht hergestellten Gitterkathoden mit 1 Amp. elektrolysiert. Der Elektrolyt enthielt jetzt die unter den Versuchsbedingungen höchste erreichbare Hypochloritmenge, nämlich 0,832 g Hypochloritsauerstoff in 100 ccm, und es wurden zur anodischen Sauerstoffentwickelung etwa 30% der Stromarbeit verwendet; die Klemmenspannung betrug 3,20 Volt. Dieser Zustand entspricht offenbar derjenigen ClO'-Ionenkonzentration, welche unter den benutzten Versuchsbedingungen bei der Elektrolyse neutraler Chlornatriumlösung an platinierter Anode gerade bestehen kann. Vermehrt man nun in der Lösung die ClO'-Ionenkonzentration, so geht diese natürlich auch an der Anode in die Höhe, d. h. es bietet sich jetzt hier mehr Gelegenheit, als vorher zu der die kleinere anodische Arbeit erfordernden Hypochloritelektrolyse, diese muss dann unter Verminderung des Anodenpotentials auch eintreten.

Es wurden daher, ohne dass der Strom unterbrochen wurde, zu der bei zu konstantem Hypochloritgehalt elektrolysierten Chloridlösung 20 ccm einer starken, durch Einleiten von Chlor in Natronlauge hergestellten Natriumhypochloritlösung zugefügt, wodurch — nach Einstellung der alten Stromdichte — sofort die Klemmenspannung auf 3,00 Volt, d. h. um 0,2 Volt, sank, und der Hypochloritgehalt auf 1,16 g Hypochloritsauerstoff in 100 ccm stieg, während der Elektrolyt durch freies Alkali nur 0,01-fach normal wurde, welch' letztere Aenderung als unwesentlich anzusehen ist. Der weitere Verlauf der Elektrolyse ergiebt sich aus folgender Zusammenstellung.

Aus dem Umstande, dass die kathodische Reduktion von sehr geringem und ganz konstantem Umfange blieb, folgt, dass die Verminderung nur durch ein Sinken des Potentials an der Anode bedingt ist. Die an dieser herrschende, bis zu dem auch von Brochet bei seinen obenerwähnten Versuchen beobachteten

Versuch Nr. 1.

Zeit nach dem Hypochloritzusatz Std.	Klemmenspannung in Volt	Kathodische Reduktion	Anodische Sauerstoffentwicklung	Gramm Hypochloritsauerstoff in 100 ccm
		in Prozenten d. Stromarbeit		
1/4	3,05	2,0	52,3	—
1/2	3,09	2,0	53,4	1,13
1	3,12	1,4	52,7	1,08
3	—	—	—	0,90
3 3/4	3,18	2,0	43,9	0,87
4 1/2	3,20	2,3	33,6	0,84
6	3,20	1,6	34,7	0,82
7	3,20	—	—	0,82

Betrage von über 50% der anodischen Stromarbeit gesteigerte Sauerstoffentwickelung zeigt das Stattfinden der Hypochloritelektrolyse an; durch diese wird der Ueberschuss an Hypochlorit in Chlorat übergeführt; ist er verbraucht, so geht damit die anodische Sauerstoffentwickelung wieder auf den Betrag herab, welcher vor dem Hypochloritzusatz beobachtet wurde, und bleibt nun wieder konstant, und gleichzeitig hat auch die Klemmenspannung die vorher herrschende Höhe wieder erreicht.

3. Die Vorgänge bei der Elektrolyse der Hypochlorite.

a) Theoretische Erwägungen über die primäre Chloratbildung.

Die unter 1,1 Volt liegenden Anodenpotentiale, bei denen nach Ausweis der Zersetzungsspannungskurve die Elektrolyse von Hypochloritlösungen stattfindet, sind auch die Oxydationspotentiale, welche E. Müller[1]) für unterchlorige Säure bei Gegenwart von Hypochlorit ermittelt hat, und welche zum Vergleich in der folgenden Uebersicht in abgerundeten Werten zusammengestellt sind.

Uebersicht 2.

Gehalt der Lösung an Hypochloritsauerstoff	Verhältnis von Hypochlorit und unterchloriger Säure in der Lösung	Oxydationspotential bei gewöhnlicher Temperatur
0,66 fach normal	$NaOCl : HOCl = 3,3 : 1$	— 1,12 Volt
0,67 „ „	$NaOCl : HOCl = 1,4 : 1$	— 1,14 „
0,66 „ „	$NaOCl : HOCl = 0,57 : 1$	— 1,18 „
0,49 „ „	reine $HOCl$	— 1,46 „

Diese Uebereinstimmung ist ja nur zu erwarten. Da wir nun aber wissen, dass unterchlorige Säure Hypochlorite in wässeriger Lösung zu Chlorat oxydiert, so wird anodischer Sauerstoff, der das gleiche Potential besitzt wie unterchlorige

1) Diese Zeitschrift 8, 425.

Säure, auch das gleiche Oxydationsvermögen wie diese gegenüber Hypochlorit bethätigen können, d. h. ClO'-Ionen, welche mit einer auf 1,1 Volt und höher anodisch polarisierten Elektrode in Berührung kommen, können hier durch den anodischen Sauerstoff in Chlorat oxydiert werden. Es ist also das Eintreten einer primären Chloratbildung[1]) durch anodische Oxydation im Sinne der Gleichung 1 theoretisch nicht nur möglich, sondern geradezu notwendig bei der Elektrolyse von Hypochloriten.

Die Untersuchungen über die Geschwindigkeit der rein chemischen Chloratbildung haben nun aber gezeigt, dass diese, bei gewöhnlicher Temperatur wenigstens, stets eine nur begrenzte ist. Es wird also auch der Vorgang der anodischen Oxydation des Hypochlorits zu Chlorat, den wir als primäre Chloratbildung bezeichnen, aller Wahrscheinlichkeit nach nur mit geringer Geschwindigkeit verlaufen können. Die ClO'-Ionen werden demnach allerdings depolarisiend, jedoch nur schwach depolarisierend auf den anodischen Sauerstoff einwirken.

Zu dem entgegengesetzten Schluss müsste die von Wohlwill beobachtete starke Verschärfung führen, welche der Hydroxylknick in der Zersetzungs-Spannungskurve einer sehr schwach alkalischen Chloridlösung durch Hypochloritzusatz erfuhr. Da dieser aber auch der Verarmung der die Anode umgebenden Lösung an OH'-Ionen entgegenwirkt, so erlaubt die Wohlwillsche Beobachtung überhaupt kein Urteil über den Grad der depolarisierenden Wirkung der ClO'-Ionen.

Nach dieser Richtung darf man auch aus den Werten der Uebersicht 2 keine Folgerungen ziehen. Die sehr erhebliche Verminderung des Oxydationspotentials der unterchlorigen Säure durch Zusatz von Hypochlorit beruht ja vor allem auf der dadurch bewirkten Verringerung der $H^{\cdot}$-Konzentration.

Der sicherste Weg über die Natur der Chloratbildung durch primäre Oxydation der ClO'-Ionen Aufschluss zu erhalten, ist wohl der, die durch die rein chemische Oxydation eben dieser ClO'-Ionen erfolgende Chloratbildung näher zu verfolgen. Denn es liegt kein Grund zu der Annahme vor, dass beide Vorgänge nicht wesensgleich seien.

Aendert man in einer Lösung von gegebener Konzentration des Hypochloritsauerstoffes das Verhältnis der unterchlorigen Säure zum Hypochlorit zu Gunsten der ersteren, so steigt die Geschwindigkeit der Chloratbildung an, erreicht ein Maximum und nimmt schliesslich wieder ab, wenn die Konzentration des der Oxydation unterliegenden Hypochlorits immer kleiner wird, bis schliesslich in der Lösung von reiner, unterchloriger Säure wieder ein nur sehr langsam veränderliches System vorliegt[1]). Danach darf man vermuten, dass auch die primäre Chloratbildung bei wachsendem Anodenpotential zunächst mit gesteigerter Geschwindigkeit stattfinden wird. Je höher aber dessen Wert über 1,1 Volt steigt, um so mehr muss sich auch, wie oben ausgeführt, die Menge der an die Anode gelangenden ClO'-Ionen vermindern. Es dürfte also die primäre Chloratbildung bei der Elektrolyse des Hypochlorits — von besonderen Verhältnissen abgesehen — nur einen beschränkten Teil der anodischen Stromarbeit in Anspruch nehmen.

Da aber, wenn primäre Chloratbildung eintreten soll, neben ClO'-Ionen unterchlorige Säure an der Anode vorhanden sein muss, kann dies auch — sofern nicht gerade sehr viel Alkali zugegen ist — in den Elektrolyten gelangen, wo sie auf Hypochlorit trifft. Damit sind aber die Bedingungen für die rein chemische, die sekundäre Chloratbildung, gegeben. Je weiter von der Anode fort, um so mehr wird sich in neutralen Elektrolyten das Mischungsverhältnis von unterchloriger Säure zu Hypochlorit zu Gunsten des letzteren verschieben und die Geschwindigkeit der sekundären Chloratbildung abnehmen. Immer aber wird diese stattfinden können, und in neutraler Lösung ist primäre Chloratbildung ohne sekundäre nicht möglich, beide Vorgänge sind dann gewissermassen zwei Seiten derselben Erscheinung.

Einer experimentellen Prüfung sind diese von der Theorie angezeigten Verhältnisse, welche

1) Für die primäre Chloratbildung bei der Elektrolyse von Hypochlorit ist von Wohlwill (a. o. O) die Gleichung $2\,ClO' + OH' + 2\oplus = HClO_3 + Cl'$ aufgestellt werden. Sie steht nicht in Analogie zur chemischen Chloratbildung, und auch sonst ist kein triftiger Grund vorhanden, einen derartigen Vorgang anzunehmen.

1) F. Foerster, Journ. f. prakt. Chemie **63**, 145 ff.

gerade bei den zwischen 1,1 und 1,3 liegenden Anodenpotentialen hervortreten müssten, bisher nicht unterzogen worden, da die vorliegende Untersuchung nur den Zweck verfolgte, aus der Elektrolyse der Hypochlorite weitere Aufschlüsse für die Alkalichloridelektrolyse, zumal in neutraler Lösung, zu gewinnen. Bei dieser aber herrscht bei mässiger Stromdichte ein Potential von mehr als 1,3 Volt an der Anode. Hierbei wird mit ihr sehr wenig Hypochloritsauerstoff in Gestalt von ClO'-Ionen in Berührung kommen, also zur primären Chloratbildung Veranlassung geben.

Nach der bisher von uns vertretenen Auffassung war es wesentlich die unter solchen Verhältnissen an der Anode entstehende unterchlorige Säure, welche im Elektrolyten sekundär Hypochlorit in Chlorat verwandelt. Hierbei ist aber eigentlich die Voraussetzung gemacht, dass eine Lösung von unterchloriger Säure bei den über 1,3 Volt liegenden Anodenpotentialen durch die Elektrolyse keine Veränderung erfährt. Eine experimentelle Prüfung dieser Frage war somit dringend geboten; sie musste unsere frühere Ansicht stützen oder uns zu einer den Thatsachen besser entsprechenden Auffassung führen, auch war eine Prüfung unserer Vermutung, dass oberhalb 1,3 Volt an der Anode primäre Chloratbildung keine Rolle spielt, zu erwarten.

(Schluss folgt.)

IX. Hauptversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft

am 9. und 10. Mai 1902 zu Würzburg.

Vorträge.

Vierte Sitzung am Sonnabend, den 10. Mai, nachmittags.

(Fortsetzung.)

Herr Dr. **J. Billitzer**-Göttingen:

ELEKTRISCHE DOPPELSCHICHT UND ABSOLUTES POTENTIAL.

Nach H. v. Helmholtz[1]) haben wir unter einer elektrischen Doppelschicht eine Scheidung der Plus- und Minus-Elektrizität zu verstehen, welche dadurch gekennzeichnet ist, dass sich auf den entgegengesetzten Seiten einer Fläche, in ausserordentlich geringer Entfernung voneinander zwei Schichten ausbilden, deren eine ebensoviel positive Elektrizität enthält, wie die andere negative. So gering auch der Abstand dieser Schichten voneinander ist, bleibt er immerhin noch gross genug, dass ein elektrischer Strom, der ein Potentialgefälle und hiermit auch ponderomotorische elektrische Kräfte hervorbringt, auf die Doppelschicht einwirkt, indem der positive Anteil zum negativen Pol gezogen wird, der negative Teil aber einen Antrieb zum positiven Pol erfährt. Es resultiert hiermit eine Verschiebung der beiden Belegungen der Doppelschicht zueinander, die zu Bewegungserscheinungen führen kann (wie sie von Quincke[1]), Wiedemann[2]) u. a. besonders eingehend untersucht worden sind), sobald nämlich die Doppelschicht in ein System fällt, deren Teile relativ zu einander beweglich sind: wenn sie also z. B. sich an der Grenzfläche einer Flüssigkeit in einer Kapillare ausbildet, oder an kleinen schwebenden Partikeln, die im elektrischen Gegensatze zu den umgebenden Flüssigkeiten stehen, u. s. f. (Helmholtz l. c.).

Nun ist es unmittelbar einzusehen, dass in diesen Fällen einer Bewegung — sofern sie der Helmholtzschen Erklärung entspricht — unter dem Einflusse gleichen Potentialgefälles Richtung und Geschwindigkeit der Ueberführung vom Sinne und von der Grösse der Potentialdifferenz innerhalb der Doppelschicht bestimmt wird. Gelingt es, durch irgendwelche Aenderungen auf

1) Pog. Ann. **165**, 228 (1853); Wied. Ann. **7**, 337 (1877).

1) Pog. Ann. **107** (1859); **110**, 38 (1860); **113**, 513 (1861).
2) Ebenda **87**, 321 (1852); **99**, 177 (1856).

die Grösse dieser Potentialdifferenz einzuwirken, oder den Sinn des Potentialsprunges umzukehren, so wird auch eine Aenderung der Geschwindigkeit und der Bewegungsrichtung erfolgen, und nur beim völligen Verschwinden der Doppelschicht wird jede Bewegung ausbleiben.

Schliessen wir alle Faktoren aus, die gleichfalls eine Bewegung hervorzurufen vermöchten, so können wir aus dem Sinne der Bewegung auf den Sinn der Ladungen einer Doppelschicht schliessen und haben an dem Umkehrpunkte der Bewegung, d. h. im Momente des Verschwindens der Doppelschicht ein System zweier Körper vor uns, welche keine Potentialdifferenz gegeneinander besitzen, also auch eine Elektrode, mit deren Hilfe wir leicht die „absolute" Potentialdifferenz jeder beliebigen Elektrode gegen ihre Lösung — ihre Konstanz natürlich vorausgesetzt — bestimmen können, wenn wir sie einfach miteinander verbinden; und die Potentialdifferenz nach der Kompensationsmethode messen [1]).

Vor der Ausführung solcher Versuche war es aber geboten, sich erst einwandsfrei davon zu überzeugen, dass man es thatsächlich mit der beschriebenen Erscheinung zu thun hat. Um gewisse Fehlerquellen, die durch Anwendung von Isolatoren, vermöge ihrer Fähigkeit, Träger früherer Ladungen zu sein, zu eliminieren, gelangten nur Metalle zur Verwendung, diese, auf den Rat Herrn Prof. Nernsts, in Form sehr feiner Drähte, die an ihrem unteren Ende zu einer kleinen Kugel verschmolzen, an ihrem oberen Ende an einem nicht zu kurzen Quarzfaden pendelartig befestigt waren und so in die verschiedenen Untersuchungsflüssigkeiten eingeführt wurden. Die Kugel nimmt dann eine bestimmte Ladung gegen die Flüssigkeit an, hängt man sie zwischen zwei Elektroden, durch welche ein elektrischer Strom gesandt wird, so erfährt sie eine Ablenkung, welche dem Sinn und der Grösse ihrer Ladung entspricht und leicht mit einem kleinen Mikroskope, meist sogar mit freiem Auge beobachtet werden kann; beim Oeffnen des Stromes geht das Pendel in seine Ruhelage zurück. Hängt es nicht genau symmetrisch zwischen den Elektroden, so treten allerdings auch elektrostatische Kräfte in Wirksamkeit, doch gelingt es leicht, diese zu eliminieren, denn sie sind nur von der Grösse, nicht von dem Vorzeichen der angewandten elektrischen Kräfte abhängig, während die gesuchte Erscheinung polar ist. Wiederholt man daher die Beobachtung mit kommutiertem Strome und berücksichtigt nur die Differenz beider Anschläge, so fallen die rein elektrostatischen Wirkungen heraus.

1) Wenn man von den möglichen Potentialdifferenzen zwischen den Metallen und den sehr kleinen an der Berührungsfläche der Lösungen absieht.

Es handelte sich nun zunächst darum, zu prüfen, ob die Ausschläge der angewandten Potentialdifferenz proportional sind — denn nur in diesem Falle konnten wir es mit der gesuchten Erscheinung zu thun haben — und als sich dies bestätigt fand, ob sie nicht durch andere sekundäre Erscheinungen hervorgerufen sein könnten; wie etwa durch Polarisationsströme, Wirkungen der Kugel als Mittelleiter und dergleichen mehr.

Nun tritt die beschriebene Erscheinung in Leitern wie in Nichtleitern mit durchgehender Regelmässigkeit ein. Sie können sie hier z. B. in Aceton beobachten, gegen welches Platin eine negative Ladung annimmt, wie hier in Chloroform, gegen das es sich positiv lädt; ferner in Luft und in einer Wasserstoffatmosphäre (Versuche), und ich werde Gelegenheit haben, ihnen weiter dieselben Erscheinungen in Elektrolyten vorzuführen. Anticipieren wir noch, dass es gelingt, den Sinn des Ausschlages durch verschiedene Zusätze immer bei gleicher Potentialdifferenz gegen eine konstante Elektrode umzukehren, so ist es gar nicht mehr einzusehen, welcher andere Vorgang in Leitern, wie in Nichtleitern, zu einer solchen Erscheinung führen könnte, die unter den verschiedensten Versuchsbedingungen immer wieder im selben Punkte eine Umkehr erfährt.

Eine Umkehr aber wurde bei alle den drei Metallen, die ich in Anwendung brachte: Platin, Silber, Quecksilber (letzteres in Form amalgamierten *Au* oder *Pt*) erzielt, und zwar in vollem Einklange mit der Nernstschen Formel.

So verhält sich Platin ganz wie eine Sauerstoff-, resp. eine Wasserstoff-Elektrode. Sauerstoff beladen, wie es durch Berührung mit Luft für gewöhnlich ist, lädt es sich gegen die meisten Lösungen negativ; erhöht man jedoch seine Sauerstoffbeladung durch Zusatz von Oxydationsmitteln, z. B. von H_2O_2, so wird es positiv gegen die Lösung; ebenso ist etwas stärker,

etwa elektrolytisch, mit Sauerstoff beladenes Platin negativ in schwach alkalischen, positiv in schwach sauren Lösungen (um wohldefinierten Verhältnissen zu begegnen, wurden immer Lösungen von sehr schwacher, aber ausgesprochen saurer oder alkalischer Reaktion verwendet); es ist also positiv, wenn es negative Sauerstoffionen entsendet, negativ, wenn es dieselben aus der Lösung aufnimmt. Dieselben Schlüsse gelten für den Fall einer Wasserstoffbeladung in Reduktionsmitteln verschiedener Stärke, z. B. in einer Ferri-Ferrosalzlösung wechselnden Verhältnisses. Quecksilber und Silber werden in Lösungen wechselnder Quecksilber-, resp. Silberionen-Konzentration verwendet und folgen derselben Regel. In allen Fällen, selbst mit Platin in Gasen wurde eine Umkehr beobachtet. Der Umkehrpunkt wurde durch Interpolation bestimmt, seine Lage durch Messung der Potentialdifferenz der gewählten Kombination gegen eine Kalomel-Elektrode, die mit 0,1 *KCl* beschickt war, festgestellt. Gemessen wurde nach der Kompensationsmethode mit einem D'Arsonval-Galvanometer als Nullinstrument, einem Präzisionsvoltmeter als Messinstrument[1]). Ein Beispiel mag zur Illustrierung der Methode dienen: In einer Lösung von Formaldehyd wechselnder Konzentration erfolgte der Ausschlag eines Platinkügelchens im Sinne einer positiven Ladung, wenn eine Platinelektrode gegen die Kalomelelektrode (0,1 normales *KCl*) Potentialdifferenzen von

+ 0,17 Volt
+ 0,15 „
+ 0,14 „
+ 0,13 „

aufwies, dagegen verhielt sie sich in Lösungen, die eine Platinelektrode gegen die Kalomelelektrode mit

+ 0,12 Volt
+ 0,11 „
+ 0,10 „
+ 0,09 „

beladen, wie ein negativ geladener Körper. Im Mittel aller Versuche liegt der Umkehrpunkt etwa bei + 0,125 Volt (immer gegen die Kalomel-Elektrode gemessen), letzteres ist also das absolute Potential der Kalomel-Elektrode. Von dem Punkte, welchen Quecksilber, das zum Maximum der Oberflächenspannung polarisiert ist, einnimmt, weicht es um rund 0,74 Volt nach der Seite des Sauerstoffes ab und bildet eine Grenze zwischen unedlen und edlen Metallen. Es ist vielleicht bemerkenswert, dass dieses Resultat in guter Uebereinstimmung mit den Ergebnissen einer von Exner[1]) erdachten Methode steht, die ebenfalls eine Differenz von 0,77 — 0,8 Volt im selben Sinne ergab.

Um die erhaltenen Werte auf andere Weise kontrollieren zu können und sekundäre Erscheinungen dabei auszuschliessen, beobachtete ich noch auf den Rat Herrn Prof. Nernsts die Bewegung von colloïdalem Platin, Silber, Quecksilber[2]) und von gewöhnlichem zerstäubten Quecksilber im elektrischen Stromgefälle. In diesen colloïdalen Suspensionen haben wir es ja mit Metallflittern zu thun, deren Grösse jedenfalls nicht 0,1 μ erreicht; wirken sie als Mittelleiter, so erlangen sie an ihren Enden selbst bei einem Potentialabfalle von 1 Volt pro Centimeter erst eine Potentialdifferenz von 0,0001 Volt — eine elektromotorische Kraft, die zur Erzeugung der gefürchteten Veränderungen kaum in Betracht kommen kann.

Ebenso unbedenklich ist die weitere Annahme, dass sich diese feinen Flitter elektromotorisch wie massives Metall verhalten (wenigstens in äusserst grosser Annäherung; die minimale Differenz, wegen der Kleinheit der Teilchen, kommt nicht in Betracht). Dieselbe Messmethode wie früher ist also auch hier anwendbar. Sie wurde mit gleichem Erfolge angewendet und führte zu demselben Resultat. Sie sehen hier eine solche colloïdale Platinlösung, welcher in sehr schwach alkalischer Lösung eine Spur H_2O_2 zugesetzt ist; eine Platinelektrode besitzt in dieser Lösung eine Potentialdifferenz von + 0,10 Volt gegen die Kalomel-Elektrode. Sende ich den Strom durch diese Lösung, welche mit einer solchen von gleicher H_2O_2- und KOH-Konzentration überschichtet ist, so sehen sie das Colloïd zur Anode wandern (Versuch) es ist also negativ;

1) Die geringe Potentialdifferenz an der Grenzfläche der Flüssigkeiten wurde vernachlässigt.

1) Wien. Akad. **97**, 917, 1888; **100**, 607; **101**, 627, 1436; **103**, 845.

2) Die Darstellung dieses Colloïdes wird demnächst an anderer Stelle beschrieben werden.

hingegen wandert die zweite Lösung zur Kathode. Sie enthält mehr $H_2 O_2$ und ladet eine Platinelektrode auf $+ 0{,}14$ Volt (gegen die Kalomel-Elektrode). In ihr besitzt das Platin positive Ladung.

Endlich wurde noch eine dritte Methode angewandt, welche die Umkehrung dieser letzten Versuche bildet [1]). Feines Metallpulver fiel in eine Röhre, die mit der betreffenden Lösung beschickt war und erzeugte hierbei einen Strom, dessen Sinn und Stärke durch ein d'Arsonval-Galvanometer der Empfindlichkeit von 3×10^{-6} gemessen wurde. Verwendet man hier feines Silberpulver zwischen Silberelektroden, eine Silbersalzlösung als Flüssigkeit, so ist jede Polarisation möglichst vermieden, dennoch erhält man auch hier Resultate, die in völliger Uebereinstimmung mit den bisher erhaltenen stehen. Ich habe hier eine verdünnte Silbernitratlösung in der beschriebenen Weise beschickt, wende ich die Röhre, so fällt das Silberpulver langsam herab und erzeugt einen Strom, in welchem die positive Elektrizität in der Richtung der fallenden Teilchen fliesst (Versuch), setze ich jedoch der Lösung *Br K* oder *JK* zur Verminderung der *Ag*-Ionenkonzentration zu, so kehrt sich der Strom um (Versuch). Damit dürften wohl die letzten Bedenken beseitigt sein.

1) Es ist dies eine Modifizierung des schon von Dorn (Wied. Ann. **10**) beschriebenen Versuches.

Es erübrigt noch, wenige Worte über die Vorstellungen zu sagen, die man sich hiernach über die Natur der Doppelschicht zu bilden hat. Nach Helmholtz (l. c.) wäre der letzte Versuch so aufzunehmen, als bewegte sich der in das Silberpulver fallende Teil der Doppelschicht schneller als der zweite. Hat sich alles Silber zu Boden gesetzt, so müsste gleichsam ein Polarisationsstrom auftreten, wenn nämlich der zurückgebliebene, nicht völlig entladene Teil der Doppelschicht dem nunmehr unbeweglichen nachfolgt; einen solchen habe ich niemals beobachten können. Diese und ähnliche Thatsachen, deren Anführungen zu weit führen würde, zeigen vielmehr, dass sich die suspendierten Teilchen wie frei geladene Körper verhalten, also ähnlich einem Salze, das in seinen Ionen dissociert ist.

Diskussion.

Herr Ostwald-Leipzig: Ich begrüsse diese Arbeit mit ganz besonderem Interesse, da, wie einigen von Ihnen ja bekannt sein wird, ich mich mit ähnlichen Problemen auf derselben Grundlage, nämlich der Grundlage der Helmholtzschen Lehre von den elektrischen Doppelschichten, beschäftigt habe. Es ist überaus merkwürdig, dass von eben derselben Grundlage aus so weit voneinander liegende Resultate erhalten worden sind. Es scheint mir natürlich, weil eben dieser zweite, einigermaassen unabhängige Weg gefunden und beschritten worden ist, noch nicht an der Zeit, Vermutungen darüber auszusprechen, welche von den beiden Anwendungen der Theorie noch über einen eventuell übersehenen Punkt geht oder ob die Theorie an und für sich irgend eine unzweckmässige und undurchführbare Voraussetzung enthält. Jedenfalls haben wir hier den lange gesuchten zweiten Weg, um zu absoluten Potentialen zu gelangen, nachdem wir bisher nur den einzigen Weg hatten, und man kann sich darüber freuen, dass unter allen Umständen die Verfolgung dieses zweiten Weges zu erheblicher Klärung des ganzen Problems führen wird.

Herr Haber-Karlsruhe: Ich halte es für eine Pflicht, hier vorzubringen, dass mein verstorbener Freund Hanns Luggin, den wohl viele von Ihnen, meine Herren, gekannt haben, in der letzten Zeit seiner Thätigkeit mit erfolgreichen Versuchen beschäftigt war, die in ähnlicher Richtung gelegen haben. Die Aufzeichnungen über diese Versuche, die nicht zum Abschluss gelangt sind, habe ich Herrn Professor Arrhenius übergeben, der die Freundlichkeit haben wollte, diesen Gegenstand einer weiteren Förderung zuzuführen. Es handelte sich damals um folgendes: Wenn man eine gitterförmige Edelmetall-Elektrode polarisiert und durch die Poren dieses polarisierten Metallnetzes den Elektrolyten hindurchpresst, so muss die durchtretende Lösung mehr oder weniger positive oder negative Elektrizität mit sich führen, je nach der Art der Polarisation. Das Vorzeichen und die Grösse des Diaphragmenstromes muss also von dem Polarisationszustand des Metallgitters abhängen, das hier als Diaphragma dient. Wird das Metallgitter auf das absolute Nullpotential polarisiert, so darf das Durchpressen in keiner Richtung

einen Diaphragmenstrom liefern, in jedem andern Fall muss ein solcher auftreten, und zwar muss sein Vorzeichen bei gleichbleibender Polarisierung mit der Richtung des Durchpressens und bei gleicher Richtung des Durchpressens mit der Polarisation sich umkehren, wenn das Gitter durch die Polarisation einmal diesseits und einmal jenseits des absoluten Nullpotentials in seinem Potential zu stehen kommt. Ich erinnere mich noch, dass das Experiment in der That diese Umkehrung des Diaphragmenstromes bei gleicher Richtung des Durchpressens, aber wechselnder Stärke der Polarisation, und ebenso bei gleicher Stärke der Polarisation und wechselnder Richtung des Durchpressens ergab. Die Versuche wurden indessen durch das Ableben Luggins unterbrochen, ehe eine nähere Bestimmung des Nullpotentials auf diese Art erreicht war.

Herr Nernst-Göttingen: Es handelt sich hier offenbar um ganz fundamentale Theorieen der Elektrochemie, nämlich die absolute Nullpunktsbestimmung, und gerade Herr Kollege Ostwald war ja wohl der Erste, der auf die Bedeutung dieses Problems hinwies. Infolgedessen möchte ich mir einige wenige Worte dazu gestatten. Die Sache liegt jetzt höchst eigentümlich. Wir haben zwei Theorieen, die zu dieser Bestimmung zu führen versprachen; beide Theorieen rühren von Helmholtz her. Die eine Theorie hat Herr Ostwald verwandt, die zweite jetzt Herr Dr. Billitzer. Nun ist das Eigentümliche, dass beide Theorieen zu verschiedenen Resultaten führen. Man könnte zunächst noch im Zweifel sein, welche Theorie zutrifft, aber ich glaube doch, dass wir inzwischen schon gezeigt haben, dass die erste Theorie von Helmholtz offenbar nicht anwendbar ist. Ich erlaubte mir, vor zwei Jahren in Zürich schon darauf ganz entschieden hinzuweisen — ich brauche hier wohl nicht die Gründe noch einmal darzulegen —, aber ich kann als etwas Neues hinzufügen, dass Versuche, die Herr Craw gemacht hat, gezeigt haben, dass die kapillare Spannung des Quecksilbers auch durch Nichtelektrolyte, also in einer der Theorie durchaus widersprechenden Weise, in der allerstärksten Weise beeinflusst wird. Dadurch, glaube ich, fällt die erste Helmholtzsche Theorie und ihre Anwendung vollkommen, und wir müssen die aus kapillaren Wirkungen hergeleiteten Potentiale als unsicher verwerfen.

Damit ist natürlich noch nicht bewiesen, dass der zweite Weg, der von Billitzer beschritten ist, nun richtige Zahlen giebt, und, weil die Sache so liegt, möchte ich doch noch, wie seiner Zeit als Vorsitzender der Kommission für elektrische Maasseinheiten, dafür plaidieren, dass wir, wo wir so häufig mit Elektrodenpotentialen zu operieren haben, nicht ganz hypothetische Angelegenheiten in rein experimentelle Fragen hineinbringen, dass wir also nicht an eine hypothetische Nullpunktbestimmung, die wir ja für die Praxis gar nicht gebrauchen, sondern an eine wohl definierte Elektrode anknüpfen. Ich bin immer für die Wasserstoffelektrode eingetreten, die dem Elektrochemiker sofort ganz bestimmte Anhaltspunkte giebt, und ich glaube, die Versuche von Billitzer könnten auch dazu beitragen, dass wir uns endlich über diesen Punkt einigen. Ich hoffe, dass diese Einigung auf dem Gebiete der Wasserstoffelektrode dereinst zu stande kommen wird.

Herr Bredig-Heidelberg: Der Herr Vortragende wird ja gewiss den Versuch gemacht haben, aber ich möchte von ihm Bestätigung haben, ob er auch einmal nachgesehen hat, wie der Ausschlag ist, wenn kein Silberpulver im Rohr beim Umdrehen desselben vorhanden ist. Der Versuch erinnert nämlich, wenn man das Silberpulver weglässt, sehr einfach an die Gravitationselemente, die ja von Des Coudres bearbeitet sind, und da wäre es interessant, wie weit diese Erscheinungen neben den von Herrn Billitzer untersuchten und schon von Quincke, Helmholtz und Dorn ausführlich studierten Diaphragmenströmen hier störend auftreten können.

Herr Billitzer-Göttingen: Ich habe mich vor allem überzeugt, dass eine Umdrehung der, lediglich mit Flüssigkeit beschickten, Röhre keinen merklichen Strom erzeugt. Setzt man aber Silberpulver zu, so erhält man Ströme von der Grössenordnung 10^{-5} Amp.

Herr Prof. Dr. **E. Cohen**-Amsterdam berichtet

ÜBER NORMALELEMENTE

nach Versuchen von Herrn Dr. H. C. Bijl[1]).

Untersuchungen über das Westonsche Cadmium-Normalelement hatten ergeben, dass die Abweichungen, welche manche dieser Elemente von dem Sollwerte der elektromotorischen Kraft aufweisen, auf Umwandlung des darin befindlichen Cadmiumamalgams zurückzuführen sind. Eine eingehende Untersuchung des Verhaltens des Cadmiumamalgams auf Grund der Prinzipien der Phasenlehre erschien daher lohnend.

A. Erstarrungs-, resp. Schmelzerscheinungen.

Diese Erscheinungen wurden nach der thermischen wie mittels der dilatometrischen Methode untersucht. Auf thermischem Wege wurde ermittelt:

1. Der Eintritt der Krystallisation.
2. Das Ende derselben.

Legt man in dieser Weise beide Punkte fest, so lassen sich durch Untersuchung von Amalgamen verschiedener Konzentration die Kurven der Anfangs- und Enderstarrungspunkte ermitteln.

Der Anfangserstarrungspunkt trat ohne Ausnahme bei sämtlichen Konzentrationen sehr scharf hervor, und zwar infolge der stets eintretenden Verzögerung der Erstarrung. Stellt man die beobachteten Temperaturen als Zeitfunktion graphisch dar, so ist die eingetretene Verzögerung deutlich sichtbar.

Umgekehrt wurde dieser Punkt auch ermittelt als höchster Punkt, bei welchem die letzten Krystalle zum Verschwinden kamen.

Die Lage der Anfangserstarrungskurve wurde noch kontrolliert durch Analyse der Flüssigkeit, welche bei bestimmter Temperatur mit den Krystallen im Gleichgewicht war.

Zur Ermittelung der Enderstarrungskurve (resp. der Anfangsschmelzkurve) wurde die dilatometrische Methode benutzt. Sämtliche Amalgame dehnten sich bei Temperaturerhöhung aus. Während des Schmelzprozesses war die Ausdehnung bedeutend grösser als diejenige der festen, resp. der teilweise geschmolzenen Masse. Die in der beschriebenen Weise ermittelten Anfangsschmelzpunkte bilden die Kurven AE und DB (Fig. 190), welche durch eine kurze Gerade in Verbindung stehen. Letztere liegt bei 188⁰, bei derselben Temperatur, bei welcher die Kurve der Anfangs-Erstarrungspunkte (Endschmelzpunkte) einen Knick aufweist.

Sämtliche Punkte oberhalb der Kurve ACB beziehen sich auf in jedem Verhältnis mischbare flüssige Gemische. Sämtliche Punkte der Kurven CB können koexistieren mit festen Gemischen, welche von der Kurve DB angegeben werden. Die Punkte der Kurve AC können koexistieren mit festen Gemischen, welche die Kurve AE angiebt. Bei der Temperatur t^0 können somit mit C koexistieren feste Mischkrystalle von der Konzentration D, resp. E. In den festen Mischungen liegt also ein diskontinuierlicher Uebergang vor. Zur bequemen Uebersicht teilen wir das Feld der Konzentrationen zwischen C und D in zwei Teile mittels der Linie aa ($t = 188^0$).

Fig. 190.

Bei 188^0 ist neben der flüssigen Phase C sowohl die feste Phase E als die feste Phase D existenzfähig.

Kommt man aus höherem Temperaturgebiet, so haben wir bei 188^0 nur $L_C + S_D$. Bei 188^0 kann S_E auftreten; dieselbe kann sich nur bilden aus $L_C + S_D$. Handelt es sich um eine Gesamtzusammensetzung, welche mit einem Punkte links von der Linie aa korrespondiert, so ist die Quantität L_C im heterogenen System $L_C + S_D$ so gross, dass

1) Die ausführliche Mitteilung erscheint demnächst in der Zeitschrift für physik. Chemie.

nicht alles L_C bei dieser Umwandlung verbraucht wird, so dass wohl sämtliches S_D zur Umsetzung gelangt, aber ein Teil von L_C mit der neu gebildeten Phase S_E zurückbleibt.

Fällt die Temperatur, so werden wir nacheinander mit Flüssigkeit und fester Phase auf den Kurven CA und EA hinuntergehen, bis alles fest geworden ist zu homogenen Mischkrystallen welche dem Quecksilbertypus angehören, sobald der Punkt von EA erreicht ist, welcher mit der Gesamtzusammensetzung des Gemisches korrespondiert.

Würde aber die Gesamtzusammensetzung angegeben von einem Punkte rechts von aa, so wird unterhalb 188° die Umwandlung $L_C + S_D = S_E$ zum völligen Verbrauch sämtlicher Flüssigkeit L_C führen, während ein Teil von S_D zurückbleibt. Am Ende der Umwandlung ist alles fest geworden zu einem Konglomerat von verschiedenartigen Mischkrystallen S_E und S_D.

Die Unterbrechung zwischen den Mischungsreihen ist nur klein. Die sogleich zu erörternden elektrischen Messungen ergaben, dass diese Unterbrechung auch bei niederen Temperaturen besteht.

B. Das elektromotorische Verhalten der Cadmiumamalgame.

Es wurde die E. M. K. von Cadmiumamalgamen verschiedener Konzentration gegen ein bestimmtes Amalgam (20,73 Atomprozente Cadmium) gemessen. Als Elektrolyt wurde stets dieselbe Lösung benutzt, und zwar eine solche von 76,54 % $CdSO_4 \cdot {}^8/_3\, H_2O$ in Wasser. Die Messungen werden a. a. O. eingehend erörtert werden. Hier soll nur das Resultat derselben zur Mitteilung gelangen.

Es wurden Elemente nach dem Schema $HgCd_{x\,\%}$ — $CdSO_4$-Lösung — $HgCd_{20,73\%}$ gebaut; dieselben wurden bei 25°, 50° und 75° gemessen.

Ausserdem wurde gemessen die E. M. K. eines Elementes, welches nach dem Schema Hg — Hg_2SO_4 — $CdSO_4$-Lösung [1]) — $HgCd_{20,73\%}$ zusammengesetzt war.

Aus diesen Messungen ergab sich dann der Wert der E. M. K. der Schaltung Hg — Hg_2SO_4 — $CdSO_4$-Lösung — $HgCd_x$.

Nachstehende Tabelle enthält die gefundenen Werte bei den angegebenen Temperaturen, während die Fig. 191 diese Werte graphisch darstellt.

E. M. K. der Ketten Hg — Hg_2SO_4 — $CdSO_4$-Lösung — $HgCd_x$ (in Volts).

x (Atomprozente Cadmium)	25°	50°	75°
1,99	1,0091	0,9962	0,9835
4,98	0217	1,0099	9978
9,47	0311	0199	—
9,83	0311	0206	—
9,86	0311	0208	—
10,13	0311	0206	1,0098
13,01	0311	0256	—
17,53	0311	0293	0207
19,80	0311	0295	—
22,96	—	—	0273
28,51	—	0293	0284
30,32	0381	0303	—
32,89	0405	0322	0280
37,87	0485	0398	0313
39,46	0502	0422	—
45,24	0568	0483	0401
47,91	0606	0530	—
55,—	0660	0575	0493
56,37	0659	0584	—
61,98	0707	0626	—
65,20	0729	0652	0569
70,16	—	0662	—
70,97	0737	0657	0579
75,01	0751	0669	0591
75,67	0748	0670	—
79,92	—	0683	0609
86,48	0783	0709	—
86,95	0788	0708	0629
94,9	0803	0725	0647
95,0	0806	0728	—
100,0	0811	0738	0657

Eine jede der gefundenen Kurven stellt somit das elektromotorische Verhalten der Amalgame dar, welche wir auf einem Querdurchschnitt finden, welcher der Konzentrationsaxe aus Fig. 190 parallel ist, und zwar bei den Temperaturen 25°, 50° und 75°. Betrachten wir die für 25° geltende Kurve näher, so schneidet dieselbe die Kurven AC und AE bei etwa 9 bis 10 Atomprozenten und zum zweiten Male bei 23 bis 24 Atomprozenten, den Grenzen des ersten horizontalen Teiles der E. M. K. entsprechend.

Bei dieser Temperatur sind sämtliche Amalgame, welche weniger als neun Atomprozente enthalten, homogen flüssige Gemische, und wir werden dort einen Teil der E. M. K.-Kurve finden, wo die E. M. K. mit der Konzentration steigt.

1) Es kam in diesem Element dieselbe $CdSO_4$-Lösung zur Verwendung wie in den Elementen nach dem ersten Schema!

Es ergiebt sich gleichfalls, dass, wenn man dem Quecksilber nur sehr wenig Cadmium zusetzt, die E. M. K. des entstehenden, sehr verdünnten Amalgams stark ansteigt. Bei einem Zusatz von einem Atomprozent Cadmium steigt die E. M. K. von Null bis auf etwa 1000 Millivolts, während ein weiterer Cadmiumzusatz bis zum reinen Cadmium die E. M. K. nur noch um 80 Millivolt erhöht.

Fig. 191.

Von 9 bis 23—24 Atomprozent existiert bei dieser Temperatur das heterogene System fest und flüssig, und da in diesem System sowohl der feste wie der flüssige Teil dieselbe E. M. K. besitzt, so wird für alle Mischungsverhältnisse zwischen 9 bis 24 % die E. M. K. dieselbe sein.

Ohne auf alle Einzelheiten, welche sich aus dem Verlauf der Kurve ersehen lassen, an diesem Ort näher einzugehen, sei darauf hingewiesen, dass für die elektrische Untersuchung den drei kleinen horizontalen Strecken der Kurven besondere Bedeutung zukommt. Diese weisen nämlich darauf hin, dass sich in der festen Masse ein Entmischungsgebiet vorfindet, das bei niederen Temperaturen breiter wird. Der Endwert der E. M. K. wird bei den flüssigen Amalgamen sofort erreicht, bei den Amalgamen auf der horizontalen Strecke tritt derselbe ebenfalls nach kurzer Frist ein. Als sehr auffallend ist indessen die Thatsache zu bezeichnen, dass auch die ganz festen Amalgame meistens nach wenigen Tagen ihren Endwert erreichten.

Die Einstellung dauerte am längsten bei denjenigen Amalgamen, welche nahe zur horizontalen Strecke lagen, welche demnach beinahe fest waren. In Elementen, welche Amalgame dieser Zusammensetzung enthalten, werden am häufigsten Verzögerungen erscheinen.

Wie sich die von Jäger und Cohen beobachteten Thatsachen aus diesen Beobachtungen erklären lassen, wird in der ausführlichen, demnächst zu veröffentlichenden Abhandlung gezeigt werden.

Diskussion.

Vorsitzender: Wie Sie sich erinnern, meine Herren, habe ich die Besprechung der Normalelemente, die schon gestern am Platze war, wegen Zeitmangels auf heute verschoben. Die Vorträge von Professor Jäger und Luther von gestern stelle ich jetzt auch zur Diskussion und frage, ob jemand das Wort dazu verlangt?

Wenn nicht, dann schreite ich weiter in der Tagesordnung, und weil wir unmöglich alles erledigen können, möchte ich den Vorschlag machen, dass wir die Vorträge mit Demonstrationen in erster Linie nehmen und dann sehen, was von den anderen Vorträgen noch vorgebracht werden kann.

Herr Prof. Dr. **R. Luther**-Leipzig:

ELEKTROMOTORISCHES VERHALTEN DES OZONS.

M. H.! Bei der Kürze der Zeit, die uns noch zur Verfügung steht, verzichte ich auf die Mitteilung der Versuche über das elektromotorische Verhalten des Ozons, die Herr Inglis auf meine Veranlassung gemacht hat[1]) und will Ihnen hier nur ein paar Versuche vormachen, die in einer

1) Der Inhalt dessen, was über das elektromotorische Verhalten des O_3 zu sagen beabsichtigt war, sei hier

allerdings ziemlich lockeren Beziehung zu der obigen Ozonarbeit stehen.

kurz wiedergegeben. (Vergl. die ausführliche, demnächst in der Zeitschr. f. physik. Chemie erscheinende Mitteilung.)

Nach den Versuchen von Herrn Inglis ist Ozon elektrolytisch ein kräftiges Oxydationsmittel. Eine Platinelektrode, die in ozonhaltige Schwefelsäure tauchte, ergab, kombiniert mit der Kalomel-Normalelektrode, ein Element von etwa 1,34 Volt, die E. K. der Ozon-Elektrode ist also etwa 1,90 Volt gegen ideale Tropf-Elektrode. (Diese Zahl steht in Uebereinstimmung mit den inzwischen veröffentlichten Messungen von Gräfenberg, diese Zeitschrift **8**, 297 [1902].) Dass wirklich Ozon das oxydierende Agens war, ging daraus hervor, dass angenähert dieselbe E. K. erhalten wurde, wenn man statt Schwefelsäure Salpetersäure oder Phosphorsäure nahm, statt der blanken Platin-Elektrode, Gold-, platinierte Platin-, Bleisuperoxyd- oder Mangansuperoxyd-Elektroden; es treten hierbei zum Teil chemische Reaktionen auf. Platinierte *Pt*-Elektroden zeigten regelmässig geringere Oxydationspotentiale, als glatte, was der Katalyse des Ozons zugeschrieben wurde. Um den Zerfall zu verlangsamen, wurde versucht, glatte Elektroden elektrolytisch mit Sauerstoff zu sättigen. Derartige Elektroden ergaben indes stets niedrigere Potentiale, dagegen höhere, wenn sie vorher mit Wasserstoff beladen waren. (Vergl. den Text.) Diese Wirkung hält sich stundenlang. Von da ab wurden nur Elektroden mit definierter Sauerstoffbeladung verwendet und ergaben Uebereinstimmung bis auf einige Millivolt.

Die obige Thatsache giebt Fingerzeige für den elektromotorisch wirksamen Elektrodenvorgang.

A priori sind folgende Formeln denkbar:

$$O_3 + 2\,H^{\cdot} + 2(-F) = H_2O + O_2;$$
$$O_3 + 6\,H^{\cdot} + 6(-F) = 3\,H_2O;$$
$$O_3 + H_2O + 2(+F) = 2\,O_2 + 2\,H^{\cdot}.$$

Letzterer Vorgang, bei dem Ozon zu Sauerstoff oxydiert wird, also als Reduktionsmittel wirkt, war experimentell ausgeschlossen, weil mit steigender Ozonkonzentration das Oxydationspotential steigt. Ebenso die zweite Formel, die, entgegen Thatsachen, Unabhängigkeit von Sauerstoffkonzentration verlangt. Die Brauchbarkeit der ersten Formel wurde durch Messung der Abhängigkeit der E. K. von der Ozon- und $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration geprüft. Letztere ergab hier der Formel gemäss (in Uebereinstimmung mit Gräfenberg): für jede Zehnerpotenz betrug die Aenderung 54 Millivolt (bei 0°). Die Abhängigkeit der E. K. von der Ozonkonzentration entsprach nicht den Erwartungen, denn sie liess sich durch die Formel ausdrücken

$$\pi = A + \frac{3}{2}\frac{RT}{\cdot F}\ln \mathrm{Co}_3;$$

was einem gleichzeitigen, in stöchiometrischem Verhältnis Stattfinden der Vorgänge:

$$\begin{cases} O_3 + 2\,H^{\cdot} + 2(-F) = OH_2 + O_2 \\ 2O_3 = 3\,O_2 \end{cases}$$

entspräche. Derartige stöchiometrische Kuppelungen sind Fingerzeige für bestimmte Verbindungen. In diesem Falle könnten z. B. Hydrate des Ozons entstehen

$$3\,O_3 + H_2O = 2\,HO_5 \text{ oder } = 2\,H^{\cdot} + 2\,O_5{}'.$$

Es wurde versucht, durch Löslichkeitsbestimmungen von Ozon verschiedenen Druckes in Schwefelsäure verschiedener Konzentration die Frage zu entscheiden. Die Versuche sind experimentell schwierig und sollen daher fortgesetzt werden. Die Löslichkeit zeigt einen Gang, der für das Vorhandensein eines Gleichgewichtes $3\,O_3 + H_2O \rightleftarrows 2\,H^{\cdot} + 2\,O_5{}'$ spricht.

Die Thatsache ist bemerkenswert, dass das Oxydations-Potential des Ozons (+ 1,9 Volt gegen ideale Tropfelektrode) sehr genau mit dem sogen. zweiten anodischen Zersetzungpunkt des Wassers übereinstimmt. Es liegen einige Wahrscheinlichkeitsgründe vor, dass es sich bei diesem Punkt um eine primäre Ozonbildung handelt.

Im Verlaufe dieser Arbeit stellte sich nämlich die auf den ersten Anblick befremdende Thatsache heraus, dass eine Ozonelektrode, das ist eine Platin-Elektrode, die in eine Ozonlösung taucht, ein höheres Oxydationspotential annimmt, wenn die Platinelektrode vorher mit Wasserstoff beladen wird, ein niedrigeres, wenn sie zuvor mit Sauerstoff gesättigt wird. Durch Hinzubringen des Reduktionsmittels Wasserstoff wird also Ozon zu einem stärkeren Oxydationsmittel. Die Ozonelektrode wird also durch Wasserstoff „aktiviert", ebenso wie z. B. gasförmiger Sauerstoff durch viele Reduktionsmittel „aktiviert", d. h. zu einem energischeren Oxydationsmittel wird.

Aehnliche Aktivierungserscheinungen, und zwar durch Elektrolyse bewirkte, will ich Ihnen hier vorführen. Die mutmaassliche Ursache derselben ist allerdings von der Aktivierung des Ozons verschieden. Beim Ozon handelt es sich wahrscheinlich um eine Aktivierung nach dem sogen. „nassen Schema" nach der Haberschen Deutung: Durch den hinzugefügten Wasserstoff wird der auf der Elektrode befindliche Sauerstoff verbraucht. Da Ozon elektrolytisch zu Sauerstoff reduziert wird, so wird die Konzentration des entstehenden Produktes verringert, mithin muss das Oxydationspotential des Ozons steigen. Analog wird ja das Oxydationspotential von Chlor durch Konzentrationsverringerung von Chlorion, das Oxydationspotential von Sauerstoff durch Konzentrationsverringerung des Hydroxylions erhöht.

Die Versuche, die ich Ihnen jetzt vorführen will, stehen dagegen eher in Beziehung zum sogen. trockenen Aktivierungsschema: Es werden labile Zwischenstufen gebildet, und zwar ent-

stehen durch kathodische Reduktion energischere Oxydationsmittel, durch anodische Oxydation energischere Reduktionsmittel, und der Effekt ist der, dass das gewöhnliche Schema einer Elektrolyse auf den Kopf gestellt zu sein scheint.

M. H.! Wir sind gewöhnt, an der Kathode einer Elektrolysierzelle eine Reduktion, an der Anode eine Oxydation stattfinden zu sehen. Hier werden Sie das Umgekehrte vorfinden. Um Ihnen die Stromrichtung zu zeigen, habe ich hier ein U-Gefäss mit phenolphtaleïnhaltiger Glaubersalzlösung eingeschaltet. Hier an der Platinkathode entwickelt sich Wasserstoff, die Lösung wird alkalisch und rot, während hier die Kupferanode sich zu blauem Kupfersalz lösen wird. Links von Ihnen aus gesehen sind also die Kathoden, rechts die Anoden.

Ich schliesse den Strom und gehe zur Besprechung der einzelnen Versuche über. Hier in diesem U-Rohr ist gewöhnliche Fehlingsche Lösung. Sie sehen schon jetzt, wie in dem rechten Schenkel, also an der Anode, sich die Lösung zeisiggrün färbt — und in Kürze erfolgt ein reichlicher Niederschlag von Kupferoxydul. Gleichzeitig scheidet sich an der Kathode Kupfer aus, also Reduktion an beiden Polen. Ich will gleich die mutmaassliche Erklärung geben. Weinsäure wird elektrolytisch zu Ameisensäure oxydiert — einer höheren Oxydationsstufe, aber einem energischeren Reduktionsmittel — und das Formiat reduziert die Fehlingsche Lösung. Auch in saurer Lösung kann Weinsäure elektrolytisch „aktiviert" werden: In diesem U-Rohr ist eine schwach saure, mit Gold versetzte Tartratlösung, und Sie sehen wieder an der Anode die Goldausscheidung in der charakteristischen, in der Durchsicht blauen, in der Aufsicht gelben Farbe. Hier in diesem Gefäss scheidet sich wiederum Gold an der Anode aus: Methyl-Alkohol in alkalischer Lösung wird elektrolytisch zu Formaldehyd oxydiert, und letzteres reduziert das Gold. Etwas komplizierter ist der Vorgang in diesem Gefäss. Es enthält eine alkalische Lösung von Ammoniak, der Kaliumbromid und Permanganat zugesetzt ist. An der Anode wird das Bromid zu Hypobromit oxydiert, dieses oxydiert das Ammoniak zu Hydroxylamin, und durch dieses wird das Permanganat zu Manganat reduziert: Die rote Lösung färbt sich an der Anode allmählich schmutzig violett, dann grün. Sehr glatt geht der Versuch in diesen beiden Röhren, die gesättigte Natriumkarbonatlösung enthalten, einmal versetzt mit Goldlösung, das andere Mal mit Permanganat. In beiden Röhren tritt an der Anode Reduktion ein: Das primär gebildete Perkarbonat spaltet Wasserstoffperoxyd ab, und dieses reduziert die Gold-, resp. die Permanganatlösung. Ebenfalls das Hydroperoxyd ist das Reduktionsmittel, das hier in diesem Rohr allmählich durch anodische Oxydation ziemlich konzentrierter Schwefelsäure entsteht und Permanganat reduziert. Hier in diesem Rohr sehen Sie endlich das elektrolytische Pendant zu einem bekannten Versuch: Eine schwach saure Nitratlösung, die mit Jodkalium versetzt ist, wird an der Kathode zu salpetriger Säure reduziert, und diese oxydiert Jodion zu Jod. Wie Sie sehen, wird sowohl an der Anode wie an der Kathode Jodion zu Jod oxydiert.

M. H.! Gestatten Sie mir noch ein paar Worte der Erläuterung. Zunächst erscheint es als ein Paradoxon, dass höher oxydierte Stoffe stärkere Reduktionsmittel sein können, und umgekehrt. Ich möchte hier nur mit ein paar Worten auf einen von mir schon an anderer Stelle betonten Zusammenhang hinweisen, der zwischen dieser Eigenschaft und einer anderen steht: nämlich der Eigenschaft, dass solche Stoffe freiwillig in die höhere und niedrigere Stufe zerfallen, sich selbst reduzieren, oder sich selbst oxydieren, wie man es auch ausdrückt. An einem Beispiel will ich qualitativ die Notwendigkeit dieses Zusammenhanges klar zu machen versuchen. Wasserstoffperoxyd zerfällt freiwillig in Wasser und Sauerstoff. Es ist also insbesondere während des Zerfalls sozusagen gleichwertig mit Sauerstoff von hohem Druck, grosser, freier Energie, grosser Affinität, mit Sauerstoff in statu nascendi — oder wie sonst man diese Beziehung nennen will. Dasselbe gilt von dem aus Hydroperoxyd freiwillig entstehenden Wasser. Es wird also Wasserstoffperoxyd alle Reaktionen des Sauerstoffs — z. B. auch die Oxydationsreaktionen — a fortiori ausüben können (nicht müssen!), ebenso a fortiori alle Reaktionen des Wassers, z. B. seine Reduktionsreaktionen. Es wird also ein stärkeres Oxydationsmittel sein können, als die höchste Oxydationsstufe —

Sauerstoff, ein stärkeres Reduktionsmittel als die niedrigste Oxydationsstufe — Wasser.

Diese Ueberlegungen lassen sich weitgehend verallgemeinern: Ueberall, wo eine mittlere Stufe, sei es eine Chlorierungs-, Amidierungs-, Methylierungs-, Hydratisierungs- oder sonst welche Stufe freiwillig in eine höhere und niedrigere zerfällt, sind Aktivierungserscheinungen denkbar: Chlorierung durch chlorentziehende Mittel, Wasseraddition, durch Wasserentziehung u. s. w. Letzterer Fall wird sehr wahrscheinlich bei den Hydraten des Gipses realisierbar sein, über die wir heute die hochinteressanten Mitteilungen aus dem Munde Herrn Professor van't Hoffs hörten: Bei der Entwässerung von Gips zum Halbhydrat muss der Dampfdruck des Salzgemenges steigen. Ebenso wird auch der Dampfdruck durch Wasserentziehung steigen, wenn man z. B. einer gesättigten Glaubersalzlösung oberhalb 32^0 Wasser entzieht.

Auf eine rein chemische Angelegenheit möchte ich noch kurz Ihre Aufmerksamkeit richten. Ich sagte, dass hier Weinsäure zu Ameisensäure, hier in diesem Rohr Ammoniak zu Hydroxylamin oxydiert werden. Wie kann ich wissen, dass es gerade Ameisensäure und nicht Oxalsäure, gerade Hydroxylamin und nicht salpetrige Säure ist, die ja die gleichen Reaktionen ausüben würden? Nun, das kann natürlich nur durch quantitative Versuche entschieden werden. Und zu solchen quantitativen Versuchen sind Oxydationen auf chemischem Wege, nicht durch den elektrischen Strom, in manchen Hinsichten vorzuziehen. In einer Arbeit, die in nächster Zeit erscheinen wird, haben Herr Schilow und ich derartige chemische Aktivierungen oder Induktionen bei Oxydations- und Reduktionsmitteln näher zu untersuchen und zu systematisieren versucht. Bisher hat man sich quantitativ fast ausschliesslich mit Sauerstoff beschäftigt, trotzdem Kessler, Schönbein und andere bereits zahlreiche Aktivierungs- oder Induktionserscheinungen auch bei anderen Oxydations- und Reduktionsmitteln gefunden haben. Bei unserer Untersuchung hat sich nun ergeben, dass die labilen vergänglichen Zwischenstufen ausserordentlich häufig auftreten, dass mit anderen Worten Stoffe während der Reaktion scheinbar ganz andere Eigenschaften haben können, als ruhende Stoffe. Anderseits kann man auf die Reaktionen dieser labilen Zwischenstufen — z. B. die Oxydationen durch Mangansäure in saurer Lösung, oder die Reduktionen durch ein hypothetisches, bisher nicht isoliertes Arsenoxyd — genau ebenso die Gesetze der chemischen Dynamik anwenden, wie auf andere, wohlbekannte Reaktionen.

Ich glaube daher, dass das nähere quantitative Studium derartiger Reaktionen mit labilen Stoffen nicht nur zur Klärung des Mechanismus mancher komplizierter Reaktionen beitragen wird, sondern auch für die rein präparative Chemie von Nutzen sein kann.

Diskussion.

Herr Ostwald-Leipzig: Ich möchte meine besondere Genugthuung über diese verkehrte Welt ausdrücken, in die uns Herr Professor Luther hineingeführt hat. Die Genugthuung bezieht sich auf den Vorwurf, den wir immer haben erdulden müssen, dass wir keine Chemiker seien. Hier sind wir in der That in der Lage, chemisch, sogar qualitativ chemisch zu panschen, und wir bekommen eine Menge Dinge heraus, die inzwischen ja von vielen gesehen worden sind, die aber naturgemäss bisher der Deutung entbehrt hatten. Die Sache ist theoretisch nicht ohne Reiz. Aus quantitativen Bestimmungen, die auf dem zweiten Hauptsatz beruhen, hat Dr. Luther diese qualitativen Reaktionen hergeleitet, und nachdem er einmal den allgemeinen Begriff dieser Vorgänge in der Hand gehabt hat, da hat er — ich habe es ja unter Augen haben können — in wenigen Tagen einen ganzen Blumenstrauss derart verkehrter Reaktionen gesammelt. Ich hoffe, dass die eingehendere Verfolgung einzelner dieser Erscheinungen uns ein wenig mehr als bisher vor dem Vorwurf, dass unsere Chemie gar keine Chemie sei, schützen werde. (Beifall.)

Herr Bodländer-Braunschweig: Es scheint, dass in einigen Fällen es sich nur um die grössere Reaktionsgeschwindigkeit des entstandenen Oxydationsproduktes handelt, und nicht darum, dass das Oxydationsprodukt ein stärkeres Reduktionsmittel ist, weil es in das höhere

und niedere Produkt zerfällt. Wenn die Weinsäure anodisch zur Ameisensäure oxydiert wird, so ist es doch sicher nicht möglich, dass die Ameisensäure ihrerseits in Weinsäure und in eine höhere Oxydationsstufe zerfällt, sondern da kommt nur die grössere Geschwindigkeit der reduzierenden Wirkung der Ameisensäure gegenüber Weinsäure zur Geltung, und dasselbe findet wohl auch statt beim Aldehyd und ebenso beim Hydroxylamin. Ich glaube, das spielt hier die Hauptrolle.

Herr Luther-Leipzig: Bei der Kürze der Zeit habe ich allerdings zu erwähnen unterlassen, dass die von mir angeführte Erklärung keineswegs die einzig denkbare ist. Im Gegenteil, ich halte die von Professor Bodländer gegebene Erklärung a priori für durchaus möglich. Allerdings trifft sie in den von mir vorgeführten und von Professor Bodländer erwähnten Fällen meistenteils nicht zu, sondern es handelt sich hier in der That um Entstehung stärkerer Oxydations- und Reduktionsmittel. Aldehyd z. B. ist in alkalischer Lösung sicher ein stärkeres Reduktionsmittel als Alkohol, was aus der Thatsache hervorgeht, dass es in alkalischer Lösung freiwillig in Alkohol und Säure zerfällt. In Uebereinstimmung damit steht seine leichtere Reduzierbarkeit im Vergleich zur Säure. Dasselbe gilt von Hydroxylamin, welches ebenfalls sicher nicht nur ein geschwinderes, sondern auch ein stärkeres Reduktionsmittel als Ammoniak ist, was aus seinem freiwilligen Zerfall in Stickstoff und Ammoniak, und aus seiner relativ leichten Reduzierbarkeit hervorgeht.

Bei Ameisensäure und Weinsäure ist die Sache zweifelhaft, doch liegen auch hier eine Reihe von Wahrscheinlichkeitsgründen vor, dass Ameisensäure nicht nur ein rascheres, sondern auch ein stärkeres Reduktionsmittel ist. Indes ist die Sache nicht ganz sicher, und es ist in diesem einen Falle daher allerdings möglicherweise die von Professor Bodländer gegebene Erklärung die richtige[1]).

Ich will noch erwähnen, dass in der demnächst erscheinenden Arbeit von Schilow und mir, wir versucht haben, sämtliche a priori denkbaren Erklärungsmöglichkeiten für derartige erzwungene Reaktionen zu klassifizieren. Wir kommen auf 4 bis 5 Klassen, worunter auch die vorkommt, wo Stoffe mit niedrigerem Potential, aber grösserer Reaktionsgeschwindigkeit eine Rolle spielen. Wir haben allerdings kein einziges sicheres Beispiel für diese Klasse finden können.

Herr van't Hoff-Charlottenburg: Ich will bei dieser Gelegenheit noch erinnern an meine alten Ansichten über organische Chemie. Da habe ich als Regel hervorgehoben, dass bei der Oxydation von organischen Verbindungen die Fähigkeit zur weiteren Oxydation ansteigt, dies Ansteigen zeigt sich in einfachster Form bei Methan, Methylalkohol, Methylenoxyd, Ameisensäure. Dasselbe tritt ganz regelmässig auf.

(Fortsetzung folgt.)

1) (Anmerkung während der Korrektur.) Es hat sich inzwischen herausgestellt, dass die „erzwungene" Reduktion der Fehlingschen Lösung wahrscheinlich in eine ganz andere Klasse einzuordnen ist. Bei der Oxydation der Cupritartrat-complexes wird dieses infolge der Oxydation des Tartratanteiles gesprengt, wodurch der Cuprianteil „in statu nascendi" in Freiheit gesetzt wird und Weinsäure oxydiert.

REPERTORIUM.

BERTHELOT UND DER ZWEITE HAUPTSATZ.

Berthelot hat eine Anzahl Arbeiten veröffentlicht, die sich mit der Stromerzeugung durch chemische Reaktionen beschäftigen, und mit welchen er sein Principe du travail maximum (die vollständige Umwandlung der Verbindungswärme in elektrische Arbeit) zu stützen sucht. Er nimmt seine Zuflucht dazu, die Wärmetönung anders zu definieren, wie nach seiner Meinung dieselbe bisher definiert worden ist. Berthelot kommt zu Resultaten, die ebensowenig wie die Messungen, die zu denselben geführt haben, dem heutigen Stand der Wissenschaften entsprechen. Es ist jedoch interessant, den Gedankengang des berühmten Forschers zu verfolgen und zu sehen, wie eine vorgefasste Meinung und Vernachlässigung der Litteratur selbst den schärfsten Denker vollkommen in die Irre führen kann.

In der ersten Arbeit: **Untersuchungen über elektromotorische Kräfte** (Comptes rendus **134**, 793—807) definiert er zunächst die wirklichen chemischen Wärmen, als die Wärmetönungen

von solchen Reaktionen, die zu vergleichbaren Zuständen der reagierenden Substanzen führen, also entweder zu festen Körpern oder gasförmigen von bestimmter Dichte, also frei sind von den Wärmewirkungen der Verdampfung, der Schmelzung, der Auflösung oder der partiellen Dissociation, wie auch von Zufuhr äusserer Arbeit. Nur wenn man die so korrigierten Bildungswärmen wähle, komme man zu einer einwandsfreien Prüfung des Prinzipes der maximalen Arbeit. Auch die gemessene elektromotorische Kraft der Reaktion müsse korrigiert werden, weil nicht nur die chemische Wirkung der Reaktion, sondern auch physikalische Einflüsse den gemessenen Wert beeinflussen. Sonst komme es, dass die „Voltaïsche Wärme", wie Verf. die freie Energie der Reaktion nennt, manchmal gleich, manchmal grösser und manchmal kleiner gefunden werde, als die Wärmetönung. Wenn man aber die korrigierten Werte von beiden vergleiche, so müsse das Principe du travail maximum Geltung haben, denn die Aenderung der gebundenen Energie wird dann Null. Als Beispiel bringt Verf. wiederum das Daniell-Element. Hier seien die Lösungswärmen der Salze $CuSO_4$ und $ZnSO_4$ sehr nahe gleich, daher wurden die genannten störenden Einflüsse Null, und daher chemische Wärme und Voltaïsche Wärme gleich. Verf. kann unmöglich die deutschen Forschungsergebnisse der letzten Zeit auf diesem Gebiet verfolgt haben, denn sonst müsste er wissen, dass der Temperaturkoëffizient des Daniell-Elementes nahe Null, die gebundene Wärme der Reaktion in demselben also nach der Helmholtzschen Formel ebenfalls nahe Null ist, dass überhaupt in den neueren Arbeiten den oben genannten „störenden Einflüssen" durchaus Rechnung getragen ist, und trotzdem die Helmholtzsche Formel glänzend bestätigt, das Principe du travail maximum aber immer wieder als unhaltbar erwiesen ist. Berthelot hat nun eine Reihe von elektromotorischen Kräften einfacher chemischer Reaktionen gemessen und sie mit den ebenfalls von ihm gemessenen „wahren chemischen Wärmen" verglichen. Die Untersuchungen sind auf folgende Systeme ausgedehnt: 1. Reaktion einer freien Säure und freien Base; 2. Reaktion einer Säure auf ein Natrium- oder Ammoniaksalz; 3. Reaktion einer gelösten Base, wie Natronlauge oder Ammoniak, auf Salze derselben Basen; 4. Reaktion einer Säure auf das Salz einer anderen Säure, speziell auf Bikarbonate; 5. Konzentrationsketten von Salzen; 6. Einfluss der Atmosphäre, speziell des Wasserstoffs, auf die Elektroden, mit Anwendung der Groveschen Gaskette.

Schon die Versuchsanordnung zeigt, dass dem Verf. die Erfahrung in solchen Messungen fehlt. Um z. B. die E. M. K. einer Neutralisationskette zu messen, taucht er Platinelektroden, ohne sich um den Gasgehalt der Elektroden zu kümmern, in die durch ein Diaphragma getrennten Lösungen, und misst die E. M. K. Natürlich waren die Platinelektroden mit Sauerstoff von $^1/_5$ Atmosphärendruck gesättigt, bleiben es aber bei der Messung ebenso natürlich nicht, so dass er ganz undefinierte Elektroden hatte. (Verf. meint, dass unter diesen Umständen der Sitz der chemischen Reaktion, die die E. M. K. hervorruft, nicht an den Elektroden ist, wie bei den Metallelektroden in den gewöhnlichen, Metall umsetzenden Zellen, sondern in der Wand des Diaphragmas.) Die Folge davon sind ganz zufällige Zahlen, wie 0,45 Volt für die Reaktion $HCl + NaOH$ und 0,6 Volt für $H_2SO_4 + NaOH$, und es hat somit keinen Zweck, die Zahlen hier alle wiederzugeben. In einem Element

$$Pt \mid NaCl - NaOH \mid Pt$$

fand Berthelot 0,39 Volt (= 9,2 cal), ein Wert, der natürlich gar nichts zu bedeuten hat, eben weil die Elektroden ganz undefiniert sind. Daraus schliesst er denn, dass z. B. in dem Element

$$Hg \mid HgCl + KCl - KOH + {}^1/_2\,Hg_2O \mid Hg$$

genau die analoge Reaktion stattfindet wie im obigen, dass also die elektromotorische Kraft der letzten Zelle nur der Reaktion zwischen KOH und KCl zuzuschreiben sei. Wie er sich aber die Reaktion denkt, bleibt unerwähnt. Aus Messungen der Konzentrationskette

$$Pt \mid NaCl + 10\,H_2O - NaCl + 200\,H_2O \mid Pt,$$

die 0,12 Volt ergab, wurden Schlüsse auf Hydratbildung gezogen, die wegen der Zufälligkeit des Wertes 0,12 natürlich ebenfalls keine reelle Bedeutung haben.

Berthelot macht nun die Anwendung von seinen Messungen, doch misslingt ihm der Versuch, die so gemessenen elektromotorischen Kräfte zur Arbeitsleistung zu zwingen, vollkommen. Das hätte eigentlich genügen müssen, um ihm zu beweisen, dass mit seinen Messungen nicht alles in Ordnung war. Wenn er noch so viel Exemplare seiner oben untersuchten Elemente hintereinander schaltete, z. B. 48 Elemente der Form $Pt \mid NaCl$ konz. — $NaCl$ verd. $\mid Pt$, so gelang es ihm nicht, Wasser damit sichtbar zu zersetzen, obgleich 5,7 Volt zur Verfügung standen. Das veranlasst den Verf. nun zu der Aufstellung einer besonderen Hypothese, die auf der Betrachtung von Reaktionsgeschwindigkeiten in den Diaphragmawänden fusst. Zur Wasserzersetzung gehört aber Arbeit, und nicht bloss Spannung, und dass die Strommenge, die seine Elemente zu liefern im stande sind, sehr klein sind, konnte man sich vorher sagen. Wenn die in den Elektroden befindliche Sauerstoffmenge sich so verändert hat, dass das Potential der einen Elektrode gegen die eine gleich dem der anderen gegen die andere Lösung geworden ist, so hört das Element eben auf, ein solches zu sein; zu solcher Erschöpfung gehört in diesem Element aber wohl

nur eine recht geringe Aenderung der Sauerstoffkonzentration in den Elektroden.

Auch in der zweiten Arbeit: **Ueber einige Phänomene der Voltaischen Polarisation** (Comptes rendus **134**, 865—873) zeigt Berthelot vor allem, dass er die deutsche Litteratur nie beachtet hat. Schon der klassische Ausspruch am Beginn der Arbeit: Peut-être n'est-il pas inutile d'envisager cequi ce passe dans les cas de ce genre, d. h. in Fällen, wo Polarisation auftritt, die in einer Anhäufung von Säure und Base an der Elektrode besteht, zeigt dies. Nachdem Verf. sich des weiteren darüber ausgesprochen hat, dass es Fälle giebt, wo durch die Elektrolyse eine elektromotorisch wirksame Kette entsteht, und dass es Stoffe giebt, die die Elektrolyse erleichtern (dass es also Depolarisatoren giebt), stellt er durch Versuche die bemerkenswerte und für ihn anscheinend ganz neue Thatsache fest, dass die E. M. K. einer Kette

$$Pt \mid \underset{\text{konz.}}{NaCl} — \underset{\text{verd.}}{NaCl} \mid Pt$$

sich ändert, wenn man die sauerstoffhaltige Atmosphäre über der Flüssigkeit durch eine Wasserstoff-Atmosphäre ersetzt. Die Ursache davon sieht er in der Bildung von Platinhydrid, während der Sauerstoff nicht elektromotorisch wirksam sei. Eine Kette

Pt | Milchsäure — Natriumbikarbonat | Pt

änderte durch Ersatz der Sauerstoff-Atmosphäre durch Wasserstoff seine E. M. K. von 0,2 auf 0,08 Volt, setzt man Pyrogallol zu dem Bikarbonat, so wird die E. M. K. in Sauerstoff 0,42, in Wasserstoff 0,31 Volt.

Die Bildung von Platinhydrid wird nun zur Erklärung des Unterschiedes zwischen der E. M. K. der Sauerstoff-Wasserstoffkette (1,12 Volt) und der Polarisation bei der Elektrolyse des Wassers (1,67 Volt) herangezogen. Die Bildungswärme des Platinhydrids betrage 14 cal = 0,6 Volt, wodurch der Unterschied erklärt sei. Warum sich in dem einen Fall Platinhydrid bilden soll, in dem anderen aber nicht, bleibt natürlich eine offene Frage. — In folgendem verwechselt Verf. die schon mehrfach, z. B. von Bouty, beobachtete Thatsache, dass die Polarisation an der Kathode sich schneller ausbildet als am anderen Pol, was auf die schnellere Durchsättigung des Platins mit Wasserstoff infolge der grösseren Diffusionsfähigkeit desselben zurückzuführen ist, mit der von ihm beobachteten Erscheinung, dass Oxydations- und Reduktionsmittel einen verschiedenen Einfluss auf die E. M. K. einer Kette haben, wenn sie zum negativen, als wenn sie zum positiven Pol hinzugefügt werden. Berthelot bestimmte die E. M. K. der Ketten

$Pt \mid Na_2SO_4 — H_2SO_4 \mid Pt$,
Pt | Milchsäure — Natriumlaktat | Pt,
$Pt \mid HCl — NaCl \mid Pt$,
$Pt \mid HNO_3 — NaNO_3 \mid Pt$,
$Pt \mid Na_2SO_4 — NaOH \mid Pt$,

wenn H_2O_2 oder Pyrogallol zum einen oder zum anderen Pol zugegeben werden. Auch hier erübrigt sich die Wiedergabe der Zahlen, denn die Ketten sind vollkommen undefiniert, weil über Konzentration nichts angegeben ist. Ameisensäure erzeugt infolge seiner Doppelnatur als Oxydations- und Reduktionsmittel auch besondere Polarisationserscheinungen. Dass der Zusatz von Oxydationsmitteln unter Umständen zur Umkehrung der Stromrichtung führen kann, wird noch besonders hervorgehoben. Man sieht, dass alle Versuche des Verf. den Charakter qualitativer Tastversuche über Erscheinungen tragen, die dem mit der Litteratur Vertrauten längst geläufig sind.

In noch höherem Maasse gelten solche Vorwürfe für die dritte Arbeit: **Anordnungen zur Erkennung der elektrolytischen Wirkung eines Elementes** (Compt. rend. **134**, 873 876). Verf. beschreibt zunächst zwei Methoden der Zersetzungs-Spannungsmessungen, die ihm selber neu gewesen zu sein scheinen, nämlich die Beobachtung der Entwicklung von Gasbläschen an Wollaston-Elektroden (Platinspitzen) bei der Elektrolyse von Säuren und Basen, und die Beobachtung der Verfärbung von Lackmus bei der Elektrolyse von Salzen! Zur Variation der Elektrolysierspannung benutzt er verschieden geschaltete Serien von Daniell, Zink-Cadmium und Platin-Zinkelementen. Er findet, dass die Elektrolyse der Schwefelsäure zwischen 1,5 und 1,6 Volt, in Uebereinstimmung mit der Bildungswärme des Wassers, die er zu 34,5 cal annimmt, erfolgt. Setzt man das Sauerstoff absorbierende Formol oder Pyrogallol hinzu, so findet er für die Zersetzungs-Spannung 0,8 Volt. Ebenso wird die Zersetzungs-Spannung von Na_2SO_4 durch Pyrogallol herabgesetzt.

Wir können über die weiteren Untersuchungen des Verf., obwohl sie eine grosse Anzahl von Einzelbeobachtungen und Zahlen enthalten, kürzer hinweg gehen, weil sie alle an dem Fehler leiden, dass sie, vollkommen unberührt von der elektrochemischen Litteratur, meistens qualitative Messungen darstellen, die unter absolut undefinierten Versuchsbedingungen angestellt sind. Im allgemeinen sind es Fort- und Ausführungen der obigen Arbeiten.

Studien über Flüssigkeitsketten, begründet auf der Wechselwirkung von Oxydations- und Reduktionsmitteln; Wirkung von Säuren auf Basen (Comptes rendus **134**, 933—950). Verf. untersuchte eine Reihe von Elementen, die auf beiden Seiten denselben Elektrolyten in gleicher oder verschiedener Konzentration, oder auf einer Seite Base, auf der anderen Säure enthielten,

mit und ohne Zusatz von Pyrogallol oder anderen Reduktionsmitteln auf der einen, Wasserstoffsuperoxyd auf der anderen Seite. Dann wurden diese Elemente, bis zu 5 bis 6 Volt hintereinander geschaltet, zur Arbeitsleistung veranlasst, doch fand sich oft, dass sie auch bei einer E. M. K. von 6 Volt kein Wasser zersetzten. Nun aber hat Verf. die E. M. K. der Elemente nicht gemessen, wenn sie durch einen Elektrolyten kurzgeschlossen waren, was jedenfalls über die Ursachen dieser Unwirksamkeit Aufschluss gegeben haben würde.

Studien über Ketten, die auf Salzreaktionen unter Mitwirkung von Oxydations- und Reduktionsmitteln beruhen (Comptes rendus **134**, 1009 bis 1030). Es werden weitere Ketten, wieder mit und ohne Oxydations- und Reduktionsmittel gemessen, und zwar Ketten, die aus Platinelektroden in Säure oder Natriumsalz dasselbe, oder in Natronlauge und Natriumsalz oder in Säure oder Salz einer anderen schwächeren Säure u. s. w. bestehen. Auch hier wurden mehrere Elemente hintereinander geschaltet und auf ihre zersetzende Wirkung auf saures Wasser geprüft, wobei wiederum in vielen Fällen die Arbeitsleistung der Elemente gleich Null war. Verf. sucht das durch grossen inneren Widerstand, durch geringe Reaktionsgeschwindigkeit und durch Einfluss sekundärer Reaktionen zu erklären.

Es ist zu bedauern, dass der hervorragende Forscher in den Ruhmeskranz seiner Verdienste solches Unkraut eingefügt hat. H. D.

LITTERATURÜBERSICHT.

(B. f.) = Besprechung folgt.

Wissenschaftliche Elektrochemie.

Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 2515—2518. F. Foerster und A. Friesner. Zur Kenntnis der Elektrolyse wässeriger Lösungen an platinierten Anoden und über elektrolytische Dithionatbildung. Wird ausführlich in dieser Zeitschrift erscheinen.

ib. **35**, 2652—2659. E. Müller und O. Friedberger. Die Darstellung der freien Ueberjodsäure durch Elektrolyse. (B. f.)

ib. **35**, 2673—2676. A. Coehn. Ein Beitrag zur Oxoniumtheorie. (B. f.)

Zeitschr. f. phys. Chemie **41**, 212—223. M. Planck. Zur Thermodynamik und Dissociationstheorie binärer Elektrolyte. (B. f.)

ib. **41**, 224—231. Br. Sabat. Ueber das Leitvermögen der Gemische von Elektrolyten. (B. f.)

Ann. d. Physik (4) **8**, 787—797. C. Christiansen. Unipolare elektrische Ströme in Elektrolyten. (B. f.)

ib. (4) **8**, 798—814. A. Einstein. Ueber die thermodynamische Theorie der Potentialdifferenz zwischen Metallen und vollständig dissociierten Lösungen ihrer Salze und über eine elektrische Methode zur Erforschung der Molekularkräfte. (B. f.)

ib. (4) **8**, 815—828. J. Stark. Der Ionenstoss als Ionisator in neueren Versuchen. (B. f.)

ib. (4) **8**, 829—841. J. Stark. Einfluss der Temperatur auf die Ionisierung durch Ionenstoss. (B. f.)

ib. (4) **8**, 847—853. F. Streintz. Leitvermögen und Atomwärme der Metalle. (B. f.)

Zeitschr. f. anorg. Chemie **31**, 289—325. J Tafel. Die elektrolytische Reduktion der Salpetersäure bei Gegenwart von Salz- und Schwefelsäure. (B. f.)

ib. **31**, 385—390. R. Lorenz. Zur Elektrolyse geschmolzener Salze. (B. f.)

ib. **31**, 391—400. J. Meyer. Zur Kenntnis des Selens. (B. f.)

ib. **31**, 454—457. W. Herz. Dialysatorversuche mit Metallhydroxyden und -Sulfiden. (B. f.)

ib. **31**, 458—476. G. Bodländer und O. Storbeck. Beiträge zur Kenntnis der Cuproverbindungen. (B. f.)

Zeitschr. f. angew. Chemie **15**, 715—717. R. Hase. Ueber die Messung hoher Temperaturen mit dem Pyrometer Wanner. (B. f.)

Centralblatt f. Akkumulatoren-, Elementen- und Akkumobilenkunde **3**, 181—182. Die Jahresversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft in Würzburg.

Zeitschr. d. österr. Arch.- u. Ing.-Vereins. Beilage zu 27, 28 und 29. A. Raps. Ueber elektrische Messungen und Messinstrumente.

Journ. amer. chem. Soc. **27**, 16—22. H. C. Jones. Molekulargewicht gewisser Salze in Aceton. (B. f.)

Phys. Rev. **14**, 89—117. J. S. Shearer. Einige Versuche über das Verhalten der Dielektrika unter dem Einfluss hoher Potentiale.

ib **14**, 83—88. P. R. Heyl. Krystallisation im elektrischen Feld. Verf. fand auf die Krystallbildung von Schwefel in CS_2, und HgJ in Alkohol gelöst, keinerlei Einfluss eines die Flüssigkeit durchsetzenden elektrischen Feldes.

Amer. chem. Journ. 28, 1—23. Morse und Frazer. Die Darstellung von Zellen für die Messung hoher osmotischer Drucke. (B. f.)

ib. **28**, 23—34. H. C. Jones. Eine Neubestimmung des Atomgewichtes von Lanthan. Eine

Reihe sehr gut stimmender Analysen von sorgfältigst gereinigtem, absolut neutral raegierendem $La_2(SO_4)_3$ ergab als Mittelwert, bezogen auf $O = 16{,}0$, für $La = 138{,}77$. R. A.

Amer. chem. Journ. **27**, 433—444. H. C. Jones und F. H. Getman. The Lowering of the Freezing-Point of Water Produced by concentrated Solutions of certain Electrolytes and the Conductivity of such Solutions. (B. f.)

ib. **27**, 455—480. J. Locke. The Periodic System and the Properties of inorganic Compounds. IV. The Solubility of Double-Sulfates of the formula $M'_2M''(SO_4)_2 6H_2O$.

ib. **27**, 481—486. J. H. Kastle. The inactivity of Lipase towards the Salts of certain Acid-Ethers considered in the Light oft the Theorie of Electrolic Dissociation. (B. f.)

Techn. Quaterl. and proc. of Soc. of arts. F. A. Laws und W. D. Coolidge. An apparatus for the rapid Comparison of Voltmeters.

Zeitschr. f. phys. Chemie **41**, 257—301. H. Jahn. Entwurf einer erweiterten Theorie der verdünnten Lösungen. (B. f.)

ib. **41**, 302—330. Th. W. Richards und G. W. Heimrod. Ueber die Genauigkeit des verbesserten Voltameters. (B. f.)

ib. **41**, 346—352. E. H. Riesenfeld. Ueber den Molekularzustand von Jodkalium in Phenol. (B. f.)

Amer. chem. Journ. **26**, 383—384. W. J. Skilling. Schwefelwasserstoff als Lösungsmittel. Eine Lösung von KCl in verflüssigtem Schwefelwasserstoff leitet nicht. H. D.

Journ. amer. chem. Soc. **23**, 797—799. J. Stieglitz. Positive und negative Halogenionen. (B. f.)

Chem. News **86**, 4—5. P. N. Evans. Double Salts in Solution. (B. f.)

ib. **86**, 13. E. A. Lewis. The Melting-Point of Chromium. Verf. hat 99prozentiges, nach Goldschmidt hergestelltes Chrom im Gebläse zum Schmelzen gebracht (?), in das geschmolzene Metall die Lötstelle eines Platin-Platiniridium-Thermoelementes getaucht (??) und so in drei Versuchen den Schmelzpunkt des Chroms zu 1510 und 1520°, im Mittel also 1515° (???), gefunden. H. D.

Lond. Electrician **49**, 482—483. H. E. Armstrong und T. M. Lowry. Persulphuric Acids. (B. f.)

ib. **49**, 519—520. An improved form of laboratory resistance furnace. Besprechung der von Heraeus in dieser Zeitschrift beschriebenen Oefen.

ib. **49**, 523—525, 560—562. W. Wien. Investigations of the electric discharge in rarefied Gases. Uebersetzung aus den Annalen d. Physik **8**, 244.

Phil. Mag. **3**, 283—305. R. K. Mac Clung. Geschwindigkeit der Wiedervereinigung von Gasionen unter verschiedenen Drucken.

Mechan. **10**, 16—17. Ruhstrat. Neuer elektrischer Flüssigkeitsunterbrecher.

Proc. Chem. Soc. **18**, 140—141. H. O. Jones und O. W. Richardson. Zersetzung des Oxalessigsäurehydrazons in wässeriger und saurer Lösung und eine neue Bestimmungsmethode der Konzentration von Wasserstoffionen in Lösung. (B. f.)

ib. **18**, 141. Dieselben. Die Dissociationskonstanten der Oxalessigsäure und ihres Hydrazons. (B. f.)

Monatshefte f. Chemie **23**, 287—316. R. Wegscheider. Ueber den Einfluss der Konstitution auf die Affinitätskonstanten organischer Säuren. (B. f.)

ib. **23**, 316—356. R. Wegscheider. Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren. IV. Ueber die Leitfähigkeit einiger Säuren und Estersäuren. (B. f.)

Göttinger Nachr. **1902**, 146—159. W. Nernst und A. Lessing. Ueber die Wanderung galvanischer Polarisation durch Platin- uud Palladiumplatten. (B. f.)

Transact. Nov. Scot. Inst. Science **10**, 409—421. T. C. Hebb. Bestimmung der Gefriererniedrigungskonstanten für Elektrolyte. (B. f.)

Proceed. Chem. Soc. **18**, 164. F. G. Donnan und H. Bassett jun. Die Farbenveränderungen der Chloride des Kobalts und einiger anderer Metalle vom Standpunkt der Elektro-Affinitätstheorie. (B. f.)

ib. **18**, 166—167. J. W. Mellor und E. J. Russell. Die Darstellung von reinem Chlor und sein Verhalten gegen Wasserstoff. Verf. stellten das reine Chlor durch Elektrolyse von geschmolzenem Silberchlorid dar, nachdem die Feuchtigkeit durch Elektrolyse zunächst entfernt war. Der Wasserstoff wurde durch Einwirkung von Na auf Wasserdampf gewonnen, und durch Diffusion durch Palladium gereinigt. Das äquivalente Gemisch der Gase explodierte durch Funken zur völligen Vereinigung. Erwärmen auf 260°, wo das Gasgemisch explodiert, wenn Wasserdampf zugegen ist, verursachte keine Vereinigung. 450° vereinigten 80% der Gase in 10 Minuten ohne Explosion; Sonnenlicht verursacht ebenfalls keine Explosion, sondern in drei Tagen vereinigten sich 30% des trockenen Gases langsam. H. D.

ib. **18**, 169—171. J. W. Mellor. Vereinigung von H_2 und Cl_2. Die Explosion des feuchten Gemisches durch Sonnenlicht scheint dadurch hervorgerufen zu werden, dass das Licht eine Reaktion zwischen Chlor und Wasser verursacht, und diese Reaktion die Wärme der Wärme zur Einleitung der Explosion hergiebt. H. D.

Journ. prakt. Chem. **65**, 512—527. W. von Tiesenholt. Ueber die Zusammensetzung des Chlorkalkes. Verf. kommt auf Grund seiner Versuche zu dem Schluss, dass zwischen dem technischen

Chlorkalk und einem Gemisch von Chlorcalcium mit Calciumhypochlorit kein wesentlicher Unterschied besteht. H. D.

ib. **18**, 169. H. S. Shelton. Der molekulare Zustand von Borax in Lösung; ref. Centralblatt **1902**, (2) 333. (B. f.)

Elektr. Zeitschr. **9**, 74—79. J. G. Mac Gregor. Ueber die Erniedrigung des Gefrierpunktes in wässerigen Lösungen von Elektrolyten. (Schluss.)

ib. **9**, 80—89. R. Mewes. Leitungswiderstand, bezw. -Vermögen von Metallen, Legierungen und gelösten Elektroyten. (Schluss.)

ib. **9**, 90. W. Pfanhauser. Entgegnung gegen Dr. A. Fischer. Behandelt die Anwendung von Mono-, resp. Dinatriumsulfit für Messingbäder.

Revue génér. des Sciences pures et appl. **13**, 603—610. H. Becquerel. La Radio-activité de la Matière.

Comptes rendus **134**, 1461—1478. Berthelot. Nouvelles recherches sur les piles fondées sur l'action réciproque de deux liquides. (B. f.)

ib. **134**, 1491—1493. A. Nodon. Recherches sur les phénomènes actinoélectriques.

ib. **134**, 1575—1577. G. Moreau. Sur la vitesse des ions d'une flamme salée. (B. f.)

ib. **135**, 6—8. Berthelot. Sur la relation entre l'intensité du courant voltaïque et la manifestation du débit électrolytique. (B. f.)

ib. **135**, 23—25. A. Leduc. Sur l'électrolyse de l'azotat d'argent. (B. f.)

ib. **135**, 35—36. G. Le Bon. La lumière noire et les phénomènes actino-électriques. (B. f.)

ib. **135**, 78—81. H. Moissan und Holt. Préparation et propriétés d'un siliciure de Vanadium. Verf. stellten durch Erhitzen einer Mischung von Vanadiumoxyd (V_2O_3) und $5^1/_2$-Silicium ein Vanadiumsilicid her nach der Formel

$$2V_2O_3 + 11Si = 4VSi_2 + 3SiO_2.$$

H. D.

Journ. Proc. Inst. El. Eng. **29**, Eclair. électr. **32**, 25 bis 26. E. J. Wade. Theorie des Bleiakkumulators.

Chem. News **86**, 50—51. G. Martin. Some Remarks on Bachs Paper: „The Mechanism of the Action of Peroxide of Hydrogen on Permanganic action", in so far, as it involves the Question of the Valency of Hydrogen. (B. f.)

ib. **86**, 52—53. W. Marckwald. On Radioactive Bismuth (Polonium).

ib. **86**, 57—58. W. H. Fulweiler und E. F. Smith. The Precipitation and Separation of Silver in the electrolytic way. Nach Journ. of amer. Chem. Soc. Diese Zeitschr. **7**, 957.

Technische Elektrochemie.

Zeitschr. f. angew. Chemie **15**, 699—706. H. Goldschmidt. Ueber die Energiedichte des Thermits und einige neue technische Anwendungen der Aluminiothermie. (B. f.)

ib. **15**, 721; nach der Petersburger Zeitung. Platingewinnung im Ural. Russland, vorzugsweise das Gouvernement Perm, liefert 95% der Weltproduktion des Platins. In den letzten 11 Jahren sind an Platinmetallen gefunden worden (1 Pud = 16,380 kg)

1891	258,51 Pud	1897	342 Pud
1892	279,18 „	1898	367,32 „
1893	311,32 „	1899	364 „
1894	318 „	1900	332 „
1895	269,5 „	1901	386,32 „
1896	301 „		

Die Produktion ist also seit 1891 sehr gestiegen, doch mit erheblichen Schwankungen.

Acetylen in Wissensch. und Ind. **5**, 169—173, 181 bis 185. V. Andström. Carbidöfen. (Schluss.) (B. f.)

Helios **8**, 699—701. W. Bermbach. Elektrizität aus Kohle. (Fortsetzung.)

Electric. World and Engineer. **39**, 1084—1085. Storage Batteries; Antwort auf eine Frage aus dem Fragekasten der Cincinnati Electric. Light Convention über Behandlung und Kosten von Akkumulatorenbatterieen von L. Lyndon. Es werden die aus der Praxis bekannten Vorschriften besprochen. H. D.

ib. **39**, 1155—1156. C. P. Townsend. Graphitizing Electrodes. Besprechung des neuesten Patentes von Acheson.

ib. **39**, 14—15. The Edison Storage Batterie. Referat über eine Veröffentlichung von Edison in the North American Review. Edison behandelt besonders die Verwendung seiner Batterie für Automobile.

ib. **39**, 16—17. C. P. Townsend. Caustic Soda by the Diaphragm-Process. Verf. bespricht noch einmal die alten Zellen von Hulin, Le Sueur, Hargreaves sowie Moore und Allen.

Electric. Rev. **41**, 42—43. Electrolytic production of Alcali in Great Britain. Beschreibung der Anlage in Middlewich, siehe diese Zeitschrift **8**, 213.

Engin. and Min. Journ. **73**, 858. Production of Graphit in 1901. Nordamerika hat seinen Bedarf an natürlichem Graphit nur zu $^1/_{10}$ etwa decken können. Eingeführt wurde für 895375 Dollar meist aus Ceylon. In Nordamerika wurde gefördert

Krystallisierter Graphit:

1901		1900	
Pfund	Wert in Dollars	Pfund	Wert in Dollars.
3967612	135914	5507855	178761.

Die Produktion ist also zurückgegangen

Amorpher Graphit 1901:

Tonnen	Wert
809	31800.

Die Produktion an künstlichem Graphit stieg sehr

1897		1900		1901	
Pfund	Dollars	Pfund	Dollars	Pfund	Dollars
162382	10149	860750	68860	2500000	119000.

Der gesamte künstliche Graphit wurde von der Acheson-Compagnie hergestellt. Mehr als die Hälfte

wurde direkt als Elektrode für die Alkali- und Chlorindustrie aufgekauft. H. D.

Elektrochem. Zeitschr. **9**, 73—74. G. Gin. Ueber die Reaktionen bei der Entstehung des Calciumcarbides. Nach demselben Manuskript übersetzt, nach welchem die Arbeit von Gin in dieser Zeitschrift **8**, 397 übersetzt wurde. H. D.

L'Électricien **22**, 11—12. J. Izart. Emploi des accumulateurs sur les voitures électriques.

ib. **22**, 33—34. J. Izart. La fabrication électrolytique de l'antimoine. (B. f.)

La chimica Industriale **4**, 194—199, 209—215. D. Tivoli. Intorno alle applicazioni del' elettrochimica. Zusammenfassender Artikel über die Fortschritte der technischen Elektrochemie. H. D.

L'industria **16**, 421—422. Elettrometallurgia, progressi nella galvanostegia e nella galvanoplastica. Nach der Chemikerzeitung **1902**, S. 523. H. D.

L'Energia Electrica **5**, 319—321. Hornos eléctricos para la fabricación del carburo de calcio. Beschreibung einiger Oefen, die unseren Lesern bekannt sind. H. D.

Deutsche Exportrevue **1902/3**, 266—268. H. Danneel. Aus der elektrochemischen Industrie Deutschlands. Vergl. die Zusammenstellung desselben Verf. über die Metallindustrie Deutschlands diese Zeitschrift **8**, 137. Ausser den Metallen sind noch die anderen elektrochemischen Industrieen, abgesehen von organischer Elektrochemie und Akkumulatoren besprochen. H. D.

Zeitschr. des österr. Ing. u. Arch.-Vereins **54**, 525—532. H. Goldschmidt. Die Aluminothermie. Behandelt das Schweissen von Schienen, Ausbessern von Zahnrädern, von Röhren u. s. w. mit dem Goldschmidtschen Thermitschweissverfahren. H. D.

Electrician **49**, 597—599. A. Philipp. The financial basis and design of electrolytic metal refineries. (Fortsetzung angekündigt.)

Electric. Rev. **41**, 108—111. F. C. Perkins. The Hydro-electric Power Plant at Shavinigan Falls. Beschreibung der interessanten Anlage.

ib. **41**, 112. Manufactur of Electro-Steel in Sweden. (B. f.)

ib. **41**, 115. G. T. Hanchett. Electrolysis again. Brief an die Redaktion des Electr. Rev., der die elektrolytische Zerstörung von Gas- und Wasserröhren behandelt.

Eingelaufene Bücher. (B. f.)

Fortschritte der Elektrotechnik, 14. Jahrgang, IV. Heft des Jahres 1900. Dr. Karl Strecker. Verlag von J. Springer in Berlin.

Die Theorie der elektrolytischen Dissociation Von Max Roloff. Verlag von J. Springer in Berlin.

Neueste Erfindungen und Erfahrungen. Von T. Koller. Hartlebens Verlag. 8. und 9. Auflage.

Cassiers Magazin. Mining and metallurgical Number.

Spannungssicherungen. Von Dr. G. Benischke. Vortrag vor dem Elektrotechnischen Verein.

---

74. VERSAMMLUNG DEUTSCHER NATURFORSCHER UND ÄRZTE IN KARLSBAD.

21. bis 27. September 1902.

Allgemeine Tagesordnung.

Sonntag, den 21. September. Von vormittags 10 Uhr ab: Sitzung der Vorstände der Gesellschaft im Kurhaus.

Montag, den 22. September. Morgens 10 Uhr: Erste allgemeine Versammlung im grossen Saale des Schützenhauses. 1. Begrüssungsansprachen. 2. Vorträge der Herren Hofmeister-Strassburg, Weber-Amsterdam und Voller-Hamburg (siehe w. u.).

Nachmittags: Abteilungssitzungen.

Abends 7 Uhr: Festvorstellung im Theater und Orpheum (Schützenhaus).

Dienstag, den 23. September. Morgens 8 Uhr: Frühstück auf der Alten Wiese, gegeben von den dortigen Hausbesitzern.

Vor- und nachmittags: Abteilungssitzungen.

Abends 6 Uhr: Festessen im Stadtpark. (Anmeldefrist bis 4 Uhr Nachmittag.)

Mittwoch, den 24. September. Morgens 8½ Uhr: Geschäftssitzung der Gesellschaftsmitglieder im grossen Saale des Schützenhauses. Vorträge: Sues-Wien, Meyerhoffer-Berlin, Ruff-Karlsbad (siehe w. u.).

Nachmittags: Abteilungssitzungen.

Abends 5 Uhr: Festessen, gegeben von der Stadt Karlsbad.

Abends 7 Uhr: Festliche Beleuchtung der Stadt.

Donnerstag, den 25. September. Morgens 9 Uhr: Gemeinschaftliche Sitzung der medizinischen Hauptgruppe im grossen Saale des Schützenhauses. Verhandlungsthema: Physiologische Albuminurie. Referenten: von Leube-Würzburg, Dreser-Elberfeld.

Morgens 9½ Uhr: Gemeinschaftliche Sitzung der naturwissenschaftlichen Hauptgruppe im Kurhaus. Verhandlungsthemata: Kreislauf des Stickstoffs. Referenten: Koch-Göttingen, Remy-Berlin.

Nachmittags: Abteilungssitzungen.

Abends 7½ Uhr: Festreunion im Kurhaus.

Freitag, den 26. September. Morgens 10 Uhr: Zweite allgemeine Versammlung im grossen Saale des Schützenhauses. 1. Vorträge der Herren Frh. v. Eiselsberg-Wien, von Wettstein-Wien und von Miller-München (siehe w. u.). 2. Schlussansprachen.

Nachmittags: Erforderlichen Falls noch Abteilungssitzungen. Ausflüge. (Giesshübl-Sauerbrunn.)

Abends 9 Uhr: Abschiedskommers im Stadtpark.

Sonnabend, den 27. September. Fahrt nach Teplitz, Aussig (Naturforscher), Franzensbad, Marienbad (Aerzte).

Die Teilnehmerkarte kostet für Mitglieder 15 Mk., für Nichtmitglieder 20 Mk.

Vorstand.

Der Vorstand setzt sich zusammen aus den Vorsitzenden Prof. Dr. O. Heubner in Berlin, I. Vorsitzender, Prof. Dr. J. H. van't Hoff in Charlottenburg, I. stellvertretender Vorsitzender, Prof. Dr. H. Chiari in

Prag, II. stellvertretender Vorsitzender; und den Vorstandsmitgliedern Prof. Dr. Warburg in Berlin, Prof. Dr. F. Trendelenburg in Leipzig, Prof. Dr. Ziegler in Freiburg i. B., Dr. F. von Hefner-Alteneck in Berlin W., Prof. Dr. K. Chun in Leipzig, Prof. Dr. F. Hofmeister in Strassburg. Schatzmeister ist Geh. Hofrat Dr. Carl Lampe-Vischer in Leipzig.

Die Geschäftsführung haben übernommen: Dr. Aug. Herrmann, Direktor des Fremdenhospitales, stellvertretender I. Geschäftsführer (Mediz. Hauptgruppe); Ingenieur Jos. Knett, Stadtgeologe, II. Geschäftsführer (Naturwissenschaftliche Hauptgruppe), Dr. Adolf Ritter, Schriftführer der Geschäftsführung; Lad. Lampel, Sparkassendirektor, Säckelwart der Geschäftsführung, und den Redaktionsausschuss des Tageblattes: Prof. Dr. W. Nernst in Göttingen, Vorsitzender der naturwissenschaftlichen Hauptgruppe im Wissenschaftlichen Ausschuss; Geheimrat Prof. Dr. R. Stinzing in Jena, Vorsitzender der medizinischen Hauptgruppe im Wissenschaftlichen Ausschuss; Kaiserlicher Rat Dr. J. Mlady in Karlsbad, Redakteur des Tageblattes.

Vorträge.

Für die exakten Naturwissenschaften sind angemeldet:

Für die **allgemeine Versammlung** Montag, 10 Uhr Vormittag: F. Hofmeister-Strassburg: Ueber den Bau des Eiweissmoleküls; M. Weber-Amsterdam: Der Malayische Archipel und die Geschichte seiner Vorwelt; A. Voller-Hamburg: Grundlagen und Methoden der elektrischen Wellentelegraphie (sogen. drahtlose Telegraphie). (Im Anschluss an diesen Vortrag sind für die Dauer der Versammlung praktische Vorführungen der Systeme Slaby und Braun in Aussicht genommen, die von der Allgemeinen Elektrizitäts-Gesellschaft in Berlin und der Gesellschaft für drahtlose Telegraphie [System Professor Braun und Siemens-Halske] in Berlin vorbereitet werden.) — Freitag, 10 Uhr Vormittag. A. Frhr. v. Eiselsberg: Die Bedeutung der Schilddrüse für den Haushalt der Natur; R. v. Wettstein: Der Neo-Lamarckismus; O. v. Miller: Die Naturkräfte im Dienste der Elektrotechnik.

Ferner für die **Gesamtsitzung beider Hauptgruppen.** Mittwoch, 10 Uhr Vormittag. E. Suess-Wien: Ueber das Wesen der heissen Quellen; W. Meyerhoffer-Berlin: Die chemisch-physikalische Beschaffenheit der Heilquellen; J. Ruff-Karlsbad: David Becher, der „Karlsbader Hippokrates", 1725 bis 1792.

Gemeinschaftliche Sitzung der naturwissenschaftlichen Hauptgruppe.

Donnerstag, 1/2 10 Uhr Vormittag. Verhandlungsthema: Der Kreislauf des Stickstoffs. Koch-Göttingen: Bodenbakterien und Stickstofffrage; Remy-Berlin: Stickstoffbindung durch Leguminosen.

Gemeinschaftliche Sitzungen einzelner naturwissenschaftlicher Abteilungen.

Abteilung 2 und 4. Schaum-Marburg a. L.: Ueber den photographischen Negativprozess (mit Demonstration).

Abteilung 4 und 5. Wagner-Leipzig: Ueber einheitliche Titersubstanzen.

Abteilung 4 und 8 (Mineralogie). v. Hasslinger-Prag: Ueber die Herstellung künstlicher Diamanten aus Silicatschmelzen.

Alphabetische Verzeichnisse der bis jetzt für die einzelnen oder für mehrere Abteilungen angemeldeten Vorträge und Demonstrationen.

(Weitere Vortragsanmeldungen möglichst bis 1. September an die Einführenden zu richten.)

Die Redner werden gebeten, die Manuskripte ihrer Vorträge noch während der Versammlung in deutscher Sprache, in deutlicher Schrift, und nur auf einer Seite des Papieres geschrieben, zwecks Aufnahme in die „Verhandlungen" an die Herren Schriftführer abzugeben.

Dieselbe Bitte ergeht an die Herren, welche sich an einer Diskussion beteiligen. In jedem Stockwerk des Gymnasiums, woselbst sämtliche naturwissenschaftliche Abteilungen tagen, wird Gelegenheit zur sofortigen Niederschrift geboten sein. (Manuskripte über Spezialuntersuchungen dürfen drei Druckseiten des Formates der Verhandlungen — Satzgrösse $11\frac{1}{2} \times 18\frac{1}{2}$ cm — nicht überschreiten. Zulässiges Ausmaass für eine einzelne Diskussionsbemerkung: 1/4 Druckseite.)

1. Abteilung: **Mathematik, Astronomie und Geodäsie.**

Einführende: Ing. Paneck, Prof. Dr. Grünwald, Prof. Ing. Ruth, Prof. Dr. Oppenheim.

Sitzungslokal: Gymnasium, II. Stock, Zeichensaal.

Scheffers-Darmstadt: Ueber Sophus Lie. Mehmke-Stuttgart: Ueber die Entwicklung der graphischen Methode. (Eingeladen durch Abteilung 3.) Stäckel-Kiel: Bericht über die Mechanik mehrfacher Mannigfaltigkeiten. Czuber-Wien: Ueber einen Satz der Fehlertheorie und seine Anwendung. Klein-Göttingen und Meyer-Königsberg: Bericht über den Stand der „Encyklopädie der mathematischen Wissenschaften". — Die übrigen Vorträge sind rein mathematische.

2. Abteilung: **Physik, einschliesslich Instrumentenkunde und wissenschaftliche Photographie.**

Einführende: Prof. Dr. Simon. Hofrat Prof. Dr. Lippich. Prof. Dr. Lecher. Prof. Dr. von Geitler.

Sitzungslokal: Gymnasium, II. Stock, Physiksaal

1. Abraham-Göttingen: Prinzipien der Dynamik des Elektrons. 2. Aschkinass-Berlin: Thema vorbehalten. 3. Billitzer-Wien: Colloïdale Metalle. 4. Dwelsbauvers-Dery-Lüttich: Eine neue Theorie der Wimshurstschen Maschine. 6. Dwelsbauvers-Dery-Lüttich: Ueber einen besonderen Fall von Induktion. 6. Grimsehl-Hamburg: Ueber den Voltaschen Fundamentalversuch (mit Demonstration). 7. Grunmach-Berlin: Neue, nach der Capillarwellenmethode ausgeführte Bestimmungen der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten. 8. Jäger-Wien: Beiträge zur kinetischen Theorie der Flüssigkeiten. 9. Kahlbaum-Basel: Die Absorption der Röntgenstrahlen (mit Demonstration). 10. Kaufmann-Göttingen: Thema vorbehalten. 11. Lecher-Prag: Schirmwirkung der Gase gegen elektrische Schwingungen. 12. Schaum-Marburg a. L.: Ueber den photographischen Negativprozess. (Mit Demonstration.) [Gemeinsam mit Abt. 4.] 13. Stark-Göttingen: Der chemische Charakter der Gasionen. 14. Spitaler-Prag: Ueber die Realität der „Entdeckungen" auf dem Monde nach photographischen Aufnahmen. 15. Traube-Berlin: Beitrag zur Theorie von van der Waals. 16. Wien-Aachen: Ueber die Empfindlichkeit des menschlichen Ohres für Töne verschiedener Höhe.

Die Abteilung ladet ein:

Die Abteilung 1 zu den Vorträgen von Abraham und Spitaler;

die Abteilung 4 zu den Vorträgen von Billitzer, Kahlbaum, Stark und Traube;

die Abteilungen 12 (Physiologie) und 21 (Otologie) zum Vortrag: Wien.

3. Abteilung: **Angewandte Mathematik und Physik, Elektrotechnik und Ingenieurwissenschaften.**

Einführende: Obering. Ing. Stibral, Prof. Stark. Prof. Dr. Puluj, Direktor Ing. Ludwik.

Sitzungslokal: Gymnasium, II. Stock, Sekunda.

1. Grübler-Dresden: Zur Festigkeit spröder Körper. 2. von Hoor-Tempis-Budapest: Ueber die Beziehungen zwischen den Erscheinungen der dielektrischen, magne-

tischen und mechanischen Polarisation und deren Anwendung in der Technik. 3. Klönne-Dortmund: Thema vorbehalten. 4. Puluj-Prag: Ueber den Schutz der Telephonstationen gegen die Gefahren der hochgespannten Starkströme und über Mitbenutzung von Starkstromleitungen für telephonische Zwecke. 5. Schmitz-Berlin: Ueber die Anwendung der Kälte in der Nahrungsmittelindustrie.

Die Abteilung ladet ein:

Die Abteilung 2 zu den Vorträgen von Hoor-Tempis und Puluj;

Die Abteilung 5 zum Vortrag Schmitz.

4. Abteilung: **Chemie, einschl. Elektrochemie.**

Einführende: Dr. Smita. Prof. Dr. Goldschmiedt, Prof. Storch.

Sitzungslokal: Gymnasium, Lehrzimmer im Tiefparterre; Eingang vom Elisabethquai.

1. Fischer-Berlin: Ueber die Hydrolyse der Proteïnstoffe. 2. Fulda-Prag: Ueberführung von Hydrazonen in Oxime. 3. Friedländer-Wien: Ueber substituierte Benzaldehyde. 4. Gabriel-Berlin: Thema vorbehalten. 5. Harries-Berlin: Thema vorbehalten. 6. von Hasslinger-Prag: Ueber die Herstellung künstlicher Diamanten aus Silicatschmelzen. (Gemeinsam mit Abt. 8.) 7. Hinsberg-Freiburg i. B.: Ueber Derivate des Diphenilensulfids. 8. Kirpal-Prag: Ueber Apophyllensäure. 9. Kötz-Göttingen: Gleichzeitige Reduktion und Oxydation bei Alkoholen, Aldehyden und Säuren. 10. Ladenburg-Breslau: Thema vorbehalten. 11. Lieben-Wien: Thema vorbehalten. 12. Marckwald-Berlin: Das radioaktive Wismut (Polonium). [Mit Demonstration.] 13. Meyerhoffer-Berlin: Ueber tetragene Doppelsalze mit besonderer Berücksichtigung des Kainits. 14. Meyer-Prag: Ueber Nitrile der Pyridinreihe. 15. Pawek-Wien: Ueber elektrochemische Eisenverzinkung. 16. Pribram-Czernowitz: Thema vorbehalten. 17. Pollak-Wien: Ueber Nitrierung mehrwertiger Phenole. 18. Pomeranz-Wien: Thema vorbehalten. 19. Ruff-Berlin: Thema vorbehalten. 20. Semmler-Greifswald: Ueber Abkömmlinge ätherischer Oele 21. Siegfried-Leipzig: Ueber Peptone. 22. Skraup-Graz: Ueber sterische Behinderung. 23. Schaum-Marburg a. L.: Ueber den photographischen Negativprozess (mit Demonstration). [Gemeinsam mit Abt. 2.] 24. Wagner-Leipzig: Ueber einheitliche Titersubstanzen. [Gemeinsam mit Abteil. 5.] 25. Wegscheider-Wien: Ueber die Veresterung asymmetrischer Dicarbonsäuren. 26. Wegscheider-Wien: Ueber die Veresterung asymmetrischer Sulfonsäuren und Sulfocarbonsäuren. 27. Weinland-München: Ueber Krystall-Fluorwasserstoff bei Oxalaten. 28. Wenzel-Wien: Versuche zur Darstellung des Pentaoxybenzols. 29. Werner-Zürich: Die Ammoniumsalze als einfachste Metallamoniaksalze.

Die Abteilung ladet ein:

die Abteilung 2 zu den Vorträgen von Marckwald und Pomeranz;

die Abteilungen 5 und 12 (Physiologie) zum Vortrag Siegfried;

die Abteilung 8 zum Vortrag Meyerhoffer.

Die Abteilung ist eingeladen:

von Abteilung 2 (Physik) zu: Billitzer-Wien: Colloidale Metalle. Kahlbaum-Basel: Die Absorption der Röntgenstrahlen (mit Demonstration). Stark-Göttingen: Der chemische Charakter der Gasionen. Traube-Berlin: Beitrag zur Theorie von van der Waals;

von Abteilung 15 (Geschichte der Naturwissenschaften) zu: Richter-Berlin: Zur Geschichte des Jod;

von Abteilung 28 (Pharmacie) zu: Gadamer-Marburg a. L.): Ueber Berberin und verwandte Alkaloide.

5. Abteilung: **Angewandte Chemie, einschliesslich Agrikulturchemie und Nahrungsmitteluntersuchung.**

Einführende: Dr. Reinhard. Hofrat Professor Dr. Gintl, Oberinspektor Prof. Dr. Brunner, Direktor Redtenbacher.

Sitzungslokal: Gymnasium, Lehrzimmer im Tiefparterre; Eingang vom Elisabethquai.

1. Baumert-Halle a. S.: Ueber direkte Stärkebestimmung. 2. Jolles-Wien: Ein Beitrag zur Milchuntersuchung. 3. Langer-Prag: Welche Eigenschaften charakterisieren den reinen Bienenhonig. 4. Lebbin-Berlin: Eine Methode für die Untersuchung von Röstkaffee. 5. Wagner-Leipzig: Ueber einheitliche Titersubstanzen. (Gemeinsam mit Abteilung 4.)

PATENTNACHRICHTEN

für die elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Anmeldungen.

(Text und Abbildungen dieser Anmeldungen können im Patentamte eingesehen werden. Bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Datum der Auslage ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig. Auszüge aus diesen Anmeldungen können von den Abonnenten dieser Zeitschrift durch Vermittlung der Verlagsbuchhandlung bezogen werden.)

Am 26. Juni 1902:

Combes und Bigot, Paris, Poröse Körper, insbesondere für elektrolytische Zwecke. C. 9991 vom 8. 7. 01. Kl. 12h.

H. Müller, Aachen, Gemischte Elektrode für die Elektrolyse. M. 20249 vom 31. 8. 01. Kl. 12h.

Farbwerke, vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid, bezw. von Schwefelsäure. F. 15847 vom 24. 1 02. Kl. 12i.

Brühl, Braubach a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Natriumoxyd aus Natriumoxydhydrat. B 29590 vom 5. 7. 01. Kl. 12l.

Peyrat, Paris, Elektrode für Primär- wie Sekundärelemente aus einzelnen, mit den Flachseiten dicht übereinanderliegenden, ebenen Metallstreifen. P. 12496 vom 24. 4. 01. Kl. 21b.

Bretnacher, Paris, Verfahren zur Amalgamation goldhaltiger Erze, Schlämme u. s. w. B. 27694 vom 18. 9. 00. Kl. 40a.

Am 30. Juni 1902:

The British Cyanides Company, Lim., Oldbury, Verfahren zur Gewinnung von Rhodanammonium aus Steinkohlengas. B. 30626 vom 21. 12. 01. Kl. 26d.

Walter, Neapel, Verfahren zum Mahlen und Sichten von Schwefel und anderen leicht entzündbaren Stoffen. W. 18132 vom 9. 9. 01. Kl. 78c.

Am 3. Juli 1902:

Sieverts, Völklingen, Verfahren zur Scheidung des beim Thomasprozess fallenden Konverterauswurfes in Eisen, Thomasschlacke und Schlackenmehl haltendes Kalkpulver. S. 15033 vom 25. 5. 01. Kl. 1a.

Guttmann, London, Kondensationsapparat für Salpetersäuredämpfe und andere Gase und Dämpfe. G. 15877 vom 10. 7. 01. Kl. 12i.

Wesenfeld, Dicke & Co., Langerfeld bei Barmen, Verfahren zur Herstellung von Chlorzinklaugen. W. 17874 vom 3. 7. 01. Kl. 12n.

Rieder, Leipzig, Galvanisches Element, bei welchem das Hinüberwandern des Metalles der Depolarisationslösung zur negativen Polelektrode durch eine metallhaltige Zwischenwand verhindert wird. R. 15768 vom 17. 8. 01. Kl. 21b.

Bevier, Manhattan, V. St. A., Verfahren zum Konservieren von Holz. B. 27091 vom 2. 6. 00. Kl. 38h.

Perron, Rom, Verfahren zum Auslaugen armer sulfidischer Nickelerze. P. 13127 vom 28. 11. 01. Kl. 40a.

Rübel, Verfahren zur Erhöhung der Zähigkeit, Dichte und Festigkeit des Aluminiums; Zusatz zu Patent Nr. 131517. R. 16015 vom 31. 10. 01. Kl. 40b.

Langbein & Co., Leipzig-Sellerhausen, Verfahren zur Herstellung von Metallniederschlägen durch Kontakt. L. 16600 vom 17. 12. 01. Kl. 48a.

American Tin Plate Company, New York, Vorrichtung zum Verzinnen von Blechen. A. 8159 vom 17. 6. 01. Kl. 48b.

Kollrepp und Wohl, Berlin und Charlottenburg, Verfahren zur elektrolytischen Reinigung zuckerhaltiger Lösungen unter Zusatz leicht angreifbarer basischer Blei- oder Zinkverbindungen. W. 18402 vom 16. 11. 01. Kl. 89c.

Am 7. Juli 1902:

Lederlin, Chedde, Frankreich, Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Chloraten und Perchloraten. C. 9772 von 11. 4. 01. Kl. 12i.

Hopkins, South-Kensington, England, Verfahren zur Beseitigung des Bleies aus bleioxydhaltigen Zinkdämpfen, welche durch Destillation bleihaltiger Zinkerze in Retorten durch Erhitzen mit Kohle erhalten werden. H. 26672 vom 17. 9. 01. Kl. 40a.

Mennicke, Kempen a. Rh., Verfahren zum Aufschliessen und Anreichern von Zinnerzen unter Gewinnung des in denselben enthaltenen Silbers, Bleies, Wismutes, Wolframs und Kupfers. M. 20381 vom 28. 9. 01. Kl. 40a.

Taquet, Argenteuil, Frankreich, Verfahren zur Zinkdestillation unter gleichzeitiger Gewinnung von Erdalkalisulfiden. T. 7443 vom 20. 3. 01. Kl. 40a.

Am 10. Juli 1902:

Ostrejko, Satkuny, Russland, Verfahren zur Gewinnung und Wiederbelebung von Kohle mit grosser Entfärbungskraft. O. 3789 vom 29. 8. 01. Kl. 12d.

Kaufmann, Aachen, Apparat zur Ausführung des Verfahrens zur Hochkonzentration spezifisch schwerer Laugen gemäss Patent Nr. 129871. K. 22499 vom 13. 1. 02. Kl. 12l.

Projahn, Stolberg bei Aachen, Verfahren zur direkten Eisenerzeugung durch Ueberleiten eines vorgewärmten reduzierenden Gasstromes über glühendes Erz. P. 11011 vom 23. 10. 99. Kl. 18a.

Siemens & Halske, A.-G., Berlin, Verfahren zur Herstellung von Glühkörpern aus den Carbiden der seltenen Erden. S. 15483 vom 1. 10. 01. Kl. 21f.

Schuen, Aachen, Elektrischer Löt- und Schweissapparat. Sch. 17974 vom 18. 11. 01. Kl. 21h.

Am 14. Juli 1902:

Mazza, Turin, Verfahren und Apparat zur Trennung von Gasgemischen. M. 17526 vom 27. 11. 99. Kl. 12e.

Oehler, Offenbach a. M., Verfahren zur Darstellung von Natriumsulfat und konzentriertem Chlorwasserstoffgas. O. 3636 vom 19. 4. 01. Kl. 12l.

Castellani, Berlin, Verfahren zur Herstellung von Werkzeugstahl. C. 8573 vom 18. 10. 99. Kl. 18b.

Germot, Asnières (Seine) und Fiévet, Paris, Verfahren zur Ueberführung von Metallsulfiden in Sulfate durch Behandeln mit Ozon oder ozonisierter Luft. G 15323 vom 6. 2. 01. Kl. 40a.

Tredinnick und Wetzstein, Butte, Montana, V. St. A., Verfahren der Bleiraffination mit Wasserdampf. T. 6956 vom 26. 5. 00. Kl. 40a.

Am 17. Juli 1902:

Engelhorn, New York, Konzentrierapparat. E. 7890 vom 10. 5. 01. Kl. 12a.

Ostwald, Dr. W., Leipzig, Verfahren zur Herstellung von Salpetersäure aus Ammoniak durch Kontaktoxydation. O. 3793 vom 19. 11. 01. Kl. 12i.

Girlot, Jumet, Verfahren und Vorrichtung zur Erhitzung von Arbeitsstücken im elektrolytischen Bade. G. 15876 vom 8. 7. 01. Kl. 21h. Zusatz zu Patent Nr. 130947.

Erste elektrochemische Kunstanstalten Storr und Stein, Berlin, Verfahren zur Herstellung von Kunstverglasungen und ähnlichen mussivischen Arbeiten. Zusatz zu Patent Nr. 127353. E. 7869 vom 13. 9. 01. Kl. 32b.

Fontaine & Co., Aachen, Verfahren zum Ueberfangen von Glas. F. 15885 vom 3. 2. 02. Kl. 32b.

Deutsche Wachwitzmetall-A.-G., Nürnberg, Verfahren zum Zusammenschweissen von Unedelmetallen zum Zwecke der Plattierung. D. 11505 vom 27. 4. 01. K. 49f.

Putz, Passau, Verfahren zur Herstellung von Graphitplättchen aus feinkörnigem Graphit. P. 13361 vom 20. 9. 01. Kl. 80b.

Am 21. Juli 1902:

Salwén, Grängesberg, Schweden, Verfahren zur Verhinderung der Zerstreuung und Abschwächung der Kraftlinien bei magnetischen Erzscheidern mit längs den unmagnetischen Wänden des Scheideraumes bewegten Magneten. S. 15800 vom 18. 12. 01. Kl. 1b.

Knublauch, Köln-Ehrenfeld, Verfahren zur Gewinnung von Ammoniak aus Seeschlick. K. 21079 vom 1. 4. 01. Kl. 12k.

Edison, Llewellyn-Park, V. St. A., Sammlerelektrode, bei welcher in den grösseren Durchbrechungen einer metallenen Tragplatte mit wirksamer Masse gefüllte Behälter aus Metall durch Stauchung festgepresst sind. E. 7654 vom 21. 5. 01. Kl. 21b.

Boyer, Paris, Verfahren zum Auslaugen von Erzen. B. 30180 vom 12. 10. 01. Kl. 40a.

Am 24. Juli 1902:

Stahl, Glauchau i. S., Verfahren zum Verbinden von Röhren oder prismatischen Körpern mit einem Ueberzug von Blei, Zinn oder Zink unter Anwendung eines Lötmittels. St. 7275 vom 5. 12. 01. Kl. 7b.

De Torres y Quevedo, Santander, Spanien, Anodenträger für die Verarbeitung von pulverförmigem, metallischem Kupfer. T. 7722 vom 6. 4. 01. Kl. 40a.

— Verfahren zur Verarbeitung von Kupfer durch Elektrolyse. T. 8030 vom 6. 4. 01. Kl. 40a.

Am 28. Juli 1902:

Vogel, Berlin, Elektrode für elektrische Oefen aus Kohle oder Graphit mit in der Hitze widerstandsfähigem Ueberzuge. V. 4338 vom 23. 7. 01. Kl. 21h.

Bertrand, Paris, Verfahren zur Herstellung eines Verstählungsbades. B. 30775 vom 11. 1. 02. Kl. 48a.

Wilson, Putney, England, Anodenbürste mit Behälter für den Elektrolyten zum Ueberziehen von cylindrischen oder röhrenförmigen Gegenständen. W. 16691 vom 23. 6. 00. Kl. 48a.

Am 4. August 1902:

Farbwerke, vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur direkten Darstellung von festem, in Wasser schwer löslichem Zinkhydrosulfit. Zusatz zu Patent Nr. 130403. F. 15116 vom 5. 6. 01. Kl. 12i.

Tedesco, Mügeln bei Dresden, Verfahren zur Darstellung schwefelsaurer Thonerde. T. 7800 vom 10. 10. 01. Kl. 12m.

Gebr. Siemens & Co., Charlottenburg, Verfahren zur Beseitigung der durch elektrische Entladungen oder durch den elektrischen Lichtbogen in der Luft erzeugten schädlichen Stickstoffdioxyddämpfe. S. 15966 vom 25. 1. 02. Kl. 21f.

— Verfahren zur Beseitigung der durch elektrische Entladungen oder durch den elektrischen Lichtbogen erzeugten schädlichen Dämpfe. Zusatz zur Anmeldung S. 15966. S 16093 vom 19. 2. 02. Kl. 21f.

Morani, Rom, Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoff aus Acetylen. M. 20298 vom 11. 9. 01. Kl. 22f.

Philipps, Wiesbaden, Verfahren zur Herstellung eines Metallüberzuges auf Holz, Leder und dergl. P. 13454 vom 13. 3. 02. Kl. 22g.

Stassano, Rom, Verfahren zur fabrikmässigen Gewinnung von flüssigem, schmiedbarem Eisen beliebigen Kohlenstoffgehaltes und von flüssigen Eisenlegierungen auf elektrischem Wege. St. 5502 vom 24. 5. 98. Kl. 40b.

Patenterteilungen.

Erteilt am 30. Juni 1902:

Spence und Sons, Lim., Manchester, Verfahren zur gleichzeitigen Darstellung von Natriumbichromat und Natriumbikarbonat. Nr. 133736 vom 2. 5. 01. Kl. 12m.

Trainer, Bochum, Verhüttungsverfahren für mulmige Erze, Gichtstaub und dergl. Nr. 133897 vom 25. 9. 00. Kl. 18a.

Internationales Patent- und Maschinen-Ex- und Importgeschäft Richard Lüders, Görlitz, Trennungsgitter für Elektrodenplatten. Nr. 133902 vom 24. 7. 00. Kl. 21b.

Hermite und Cooper, Paris, Verfahren zur Herstellung thermo-elektrischer Säulen aus Schwefelkupfer. Nr. 133903 vom 1. 1. 01. Kl. 21b.

Winter und Pappenheim, Berlin, Elektrischer Schmelzofen für hohe Temperaturen, namentlich für zahnärztliche Zwecke. Nr. 133906 vom 30. 6. 01. Kl. 21h.

Knöspel, Hillemühl, Böhmen, Verfahren zur Herstellung mittels Calciumphosphates teilweise oder ganz getrübter Gläser. Nr. 133943 vom 29 4. 00. Kl. 32b.

Elektrogravüre, G. m. b. H., Leipzig-Sellerhausen, Regelbarer Antrieb der Werkstücke und des Modelles bei Reliefkopier- und Reduziermaschinen. Nr. 133840 vom 12. 7. 01. Kl. 38b.

Clancy & Marsland, Sidney, Verfahren zur Abkürzung der Röstzeit für zinkhaltige sulfidische Mischerze. Nr. 133805 vom 5. 1. 01. Kl. 40a.

Kundsen, Sulitjelma, Verfahren zur Bearbeitung roher sulfidischer Erze in ununterbrochenem Betriebe. Nr. 133908 vom 20. 3. 01. Kl. 40a.

Pittsburgh Reduction Company, Pittsburgh, Verfahren zur Reinigung von Aluminium auf elektrolytischem Wege. Nr. 133909 vom 24. 4. 01. Kl. 40a.

Siemens & Halske, A.-G., Berlin, Verfahren zur Darstellung von Thoriummetall. Nr. 133958 vom 31. 7. 00. Kl. 40a.

— Verfahren zur Darstellung von Thoriummetall. 133959 vom 31. 7. 00. Kl. 40a.

Chassereau & Mourlon, Paris, Aluminiumlegierung mit überwiegendem Gehalt an Aluminium. Nr. 133910 vom 17. 9. 01. Kl. 40b.

Kogel, Stuttgart, Verfahren zum dauerhaften Verzinnen von Kupfer- und Messinggegenständen. Nr. 133911 vom 13. 9. 01. Kl. 48b.

D'Arsonval und Vaugeois, Billancourt, Seine, Vorrichtung zum Pressen von gerippten Stromsammlerplatten. Nr. 133884 vom 3. 2. 01. Kl. 49i.

SPRECHSAAL.

Antwort auf einige Bemerkungen des Herrn Prof. Haber.

In seinem letzten Aufsatze über Kathodenauflockerung und Zerstäubung (diese Zeitschr. **8**, 541 [1902]) wendet sich Herr Haber gegen einige Ansichten, die ich a. a. O. (Ber. **35**, 1929 [1902]) geäussert habe, indem er sich dafür ausspricht, dass die von mir als kolloïdales Quecksilber bezeichnete braune Lösung, die bei der Elektrolyse sehr verdünnter Mercuronitrat-Lösungen unter den beschriebenen Versuchsbedingungen an der Kathode entsteht, nicht durch Zerstäubung gebildet wird, vielmehr ein einfaches Reduktionsprodukt ist, das irgend eine Quecksilberverbindung vorstellen mag.

Demgegenüber möchte ich bemerken, dass ich es selbst versucht habe, die Bildung dieser Lösung durch Reduktion zu erklären, dass es aber in meiner citierten Abhandlung darüber heisst: „Diese Erklärung versagt bei näherer Prüfung; denn eine Reduktionswirkung müsste an Kathodenmetallen, die grosse Ueberspannungen hervorrufen, begünstigt werden. Tauschte man jedoch die Platinkathode gegen eine Quecksilberelektrode um, so blieb die Erscheinung ganz aus."

An einer anderen Stelle führe ich an, dass die Erscheinung um so leichter und besser zu Tage tritt, je grösser, ceteris paribus, die verwendete Kathode, je kleiner also die kathodische Stromdichte ist, während sie an kleinen Elektroden oder Drähten unter denselben Bedingungen fast immer ganz ausbleibt.

Die günstigsten Bedingungen für die Reduktion: eine kleine Quecksilberkathode, ist also zugleich die ungünstigste für die Bildung der braunen Lösung! Herr Haber erwähnt dies nicht mit einem Worte, da es aber gerade dieser Umstand war, der mich veranlasst hat, eine andere Erklärungsweise zu suchen, möchte ich ihn bitten, mir aufzuklären, wie er ihn mit seiner Erklärungsweise in Einklang bringt.

Dass ich ferner die braune „Lösung" nicht als eine beliebige Quecksilberverbindung, sondern als kolloïdales Quecksilber ansprach, hat seinen Grund darin, dass sie sich bei meinen Wanderungsversuchen elektromotorisch genau wie zerstäubtes Quecksilber und wie das nach der von mir beschriebenen Herstellungsweise durch Zerstäuben im Lichtbogen gewonnene kolloïdale Quecksilber verhielt und sich da-

durch vom Mercurius solubilis Hahnemanni unterschied. Ich hatte diese Versuche einer anderen Publikation vorbehalten, deren Erscheinen sich verzögert hat.

Ich vermeide es, über die gefärbten Silbersalzlösungen etwas auszusprechen, da sie, wie aus meiner Abhandlung ersichtlich, nur den Gegenstand eines gelegentlichen Versuches gebildet haben, und die ich allerdings etwas unvorsichtig aus Analogie-Gründen als kolloïdales Silber angesprochen habe, ich werde auf dieselben zurückkommen, sobald sich mir die Möglichkeit bieten wird, meine Versuche mit ihnen fortzusetzen.

J. Billitzer.

Berichtigung zu S. 632.

Basse & Fischer (Aluminiumgegenstände) haben in Düsseldorf nicht ausgestellt. H. D.

HOCHSCHUL- UND PERSONAL-NACHRICHTEN.

Bonn. Dr. Konen habilitierte sich für Physik, Dr. Laar für Chemie.

Freiberg. (Bergakademie.) Döring habilitierte sich für Chemie. — Zum Nachfolger von Geheimrat Clemens Winkler wurde a. o. Professor O. Brunck ernannt.

Göttingen. Dem Privatdozenten Dr. Alfred Coehn ist das Prädikat Professor beigelegt worden.

Karlsruhe. Prof. Haussner (Mathem.) wurde als o. Professor berufen.

Königsberg. Prof. Lossen (Chemie) feierte das 25jährige Jubiläum als Laboratoriumsdirektor.

München. Den Ruf als o. Professor nach Basel hat der a. o. Professor Hofmann (Chemie) abgelehnt.

Rostock. Zur Promotion sollen Studenten, die Primareife haben, nur dann zugelassen werden, wenn die Dissertation eine über das Durchschnittsmaass hinausgehende wissenschaftliche Leistung darbietet, und nur auf einstimmigen Beschluss der Fakultät. Endlich!

Strassburg. Das chemische Laboratorium von Erlenmeyer ist für Nahrungsmittelchemiker den Staatslaboratorien gleichgestellt.

Würzburg. Prof. Tafel wurde zum Nachfolger von W. Wislicenus in dessen etatsmässiges Extraordinariat ernannt.

Budapest. Privatdozent L. Winkler (Chemie) wurde zum a. o. Professor ernannt.

Innsbruck. Radakovic (Phys.) wurde zum a. o. Professor ernannt.

Prag. (Universität.) Der o. Professor Kolacek (mathem. Physik) ist hierher berufen.

Wien. (Technische Hochschule.) Professor Suida (chem. Technol.) wurde zum o. Professor ernannt.

NEUE BÜCHER.

Lehrbuch der anorganischen Chemie. Von H. Erdmann. Dritte Auflage (5. bis 8. Tausend.) XXVIII und 788 Seiten mit 291 Abbildungen. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1902. Preis in Leinwand 15 Mk., in Halbfranz 16 Mk.

Nach dem diese Zeitschrift **7**, 456 und 476 über die zweite Auflage des Werkes Gesagten würde der Referent schwerlich Anlass gefunden haben, auch die dritte Auflage einer Besprechung zu unterziehen, wenn nicht die übergrosse Verbreitung des Buches es geradezu zur Pflicht machte, auf die offenbar in weiten Kreisen unberücksichtigt gebliebenen Fehler hinzuweisen, trotz der Aussichtslosigkeit, solcher Warnung Gehör zu gewinnen. Obwohl der Verfasser sonst die gute Eigenschaft hat, wie die zweite im Vergleich zur ersten Auflage zeigte, die in den Kritiken zum Vorschein gekommenen Bemängelungen sehr eifrig zu Verbesserungen der Neuauflage zu berücksichtigen, ist solcher Erfolg den Ausstellungen des Referenten (l. c.) nur in verschwindendem Maasse beschieden gewesen. Das Sachregister enthält allerdings das früher vermisste Massenwirkungsgesetz, jedoch erst 13 Seiten vor dem Ende des Buches (!), im Schlusskapitel, wo die gesamte moderne physikalische Chemie behandelt ist, von deren Geist demgemäss auch nicht ein Hauch in die Hauptdarstellung der anorganischen Chemie zurückdiffundiert ist. Wie das (nach der Ansicht des Verf. „aus der Atomtheorie" ableitbare) Massenwirkungsgesetz dem Verständnis des Lesers durch ein Beispiel illustriert oder wohl eher verborgen wird, möge man selbst nachschlagen. In dem darauf folgenden Absatz über Elektrochemie ist neu ein Absatz über die Wanderung der Ionen, der als recht geschickt dargestellt zu bezeichnen ist.

Der Ionentheorie wird jedoch in übler Weise mitgespielt, indem die Erscheinung der Hydrolyse — die übrigens für den Chemiker als so unwichtig erachtet wird, dass sie im Hauptteil des Buches gar nicht vorkommt! — völlig falsch hineingezogen wird; so meint S. 739 der Verf., offenbar ohne jede Kenntnis der quantitativen Verhältnisse dessen, was er bespricht, dass $NaCl$ erheblich hydrolytisch in HCl und $NaOH$ gespalten sei, und aus diesen Produkten durch Ionenbildung dann die vier Ionen $Na^{\cdot}$, OH', $H^{\cdot}$, Cl' entstehen sollten, ja sogar auch das OH' noch zu messbarem Betrage (also in $H^{\cdot}$ und O''!) elektrolytisch dissociiere, so dass z. B. bei Gefrierpunktsbestimmungen der vier- bis fünffache Betrag der Depression, und nicht der zweifache, gefunden werden sollte! Es muss also festgestellt werden, dass jemand, der eine verdienstliche Theorie verdächtigen will, eine ihrer allerwichtigsten Grundthatsachen nicht kennt, wie hier die Unmöglichkeit der gemeinschaftlichen Existenz von merklichen Mengen $H^{\cdot}$ und OH', die vom Verf. vorausgesetzt wird.

Die früher gekennzeichnete Tabelle der „Molekulargewichte" der Metalle, die angeblich aus der Molekularwärme 6,4 durch Division mit der spezifischen Wärme gewonnen sein soll, ist auch in der vorliegenden Auflage wiedergekehrt; um den seiner Zeit erhobenen Vorwurf zu erhärten, dass diese Tabelle nur eine abgerundete Atomgewichtstafel darstellt, nicht jedoch in der

vom Verf. behaupteten Weise berechnet ist, seien in folgendem aufgeführt: Unter *A* die aus der Tabelle S. 50 des Verf. auf ganze Zahlen abgerundeten Atomgewichte, unter *M* die verdächtigten Zahlen der Tabelle S. 41, unter *B* die aus Division von 6,4 mit den bei Landolt-Börnstein zu findenden Daten der spezifischen Wärme berechneten Zahlen (es sei bemerkt, dass die Zahlen *M* von den Atomgewichten *A* in keinem Fall um mehr als 0,6 abweichen; hier sind nur die Zahlen aufgeführt, bei denen die Zahlen *B* von *M* besonders krasse Unterschiede zeigen).

	A ist =	*M*, sollte sein =	*B*
Au . . .	196	196	202
Ir . . .	192	192	198
J	126	126	118
Mg . . .	24	24	25,5 bis 26
Mn . . .	55	55	52,4
Mo . . .	95	95	97
Os . . .	190	190	206
Rh . . .	102	102	110
Te . . .	127	126	132
Tl . . .	203	203	191

Angesichts dieses Mangels an Zuverlässigkeit nimmt sich recht sonderbar aus, was der Verf. im Vorwort über Zahlenkritik sagt; dass auch in Bezug auf sonstige Angaben mitunter recht vage Behauptungen an Stelle sicherer Resultate treten, dafür sei z. B. S. 255 angeführt, wo gelehrt wird, dass aus SO_3 und H_2SO_4 „eine ganze Reihe von Verbindungen" entstehen, während nichts dergleichen feststeht, im Gegenteil lediglich die Verbindung $H_2S_2O_7$ nachgewiesen und zur Erklärung des physikalischen wie chemischen Verhaltens des Oleums notwendig ist (siehe diese Zeitschrift **8**, 82, Heft 6, 1902). Ebenso unbegründet ist die Behauptung S. 257, dass in den Bleiakkumulatoren gewöhnlicher Füllung Ueberschwefelsäure auftritt. Als Formel wird unentwegt HSO_4 statt der vielfach bewiesenen $H_2S_2O_8$ angegeben, trotzdem alle anderen Schwefelsäuren zwei *H* enthalten. Der hierfür angenommene Grund ist auch falsch, nämlich dass alle zweibasischen Säuren saure Salze liefern sollen. Die Dithionsäure beweist das Gegenteil (siehe Zeitschr. f. anorg. Chemie **20**, 481. 1899). Zur Belehrung über die Theorie der Luftverflüssigungsmaschine, die unverändert falsch stehen geblieben ist, sei der Verf. auf den sehr klaren Aufsatz von Dessau (Physik. Zeitschr.) **2**, 20, 1901) oder Plancks Thermodynamik (§ 70, S. 43, Leipzig 1897) verwiesen.

Selbstverständlich verwendet der Verf. als Sprecher der Wasserstoffpartei nicht die auf $O = 16$ bezogenen Atomgewichte, doch passiert ihm dabei der Lapsus, dass er das Molekularvolumen der Gase zu 22400 ccm, also gemäss der Sauerstoffbasis (S. 39 und Rechentafel S. 8) angiebt, ein guter Beweis dafür, wie sehr es dem Kontinuitätsbedürfnis entspricht, die praktisch schon längst unbewusst benutzte Sauerstoffzählung auch prinzipiell zu adoptieren.

Doch genug der speziellen Kritik; was des Guten über den Inhalt zu sagen bleibt, ist bereits früher (l. c.) hervorgehoben worden und bleibt bestehen.

Das Buch kommt, wie sein geschäftlicher, durch nachdrückliche und geschickte Reklame geförderter Erfolg zeigt, seinem Umfang nach einem offenbaren Bedürfnis entgegen, das aber wohl von solchen am lebhaftesten empfunden wird, denen das Verständnis für den Wert der modernen chemischen Theorieen fehlt, und denen diese selbst so fremd und unbehaglich sind, dass man sich freut, ein angeblich modernes Buch der Chemie zu finden, welches solche Theorieen als nebensächlich traktierbar ad oculos demonstriert. Bekanntlich ist eine Spekulation auf solche Interessenten immer erfolgreich. Nach allem ist die grosse Verbreitung des Buches, die ja trotz aller Kritik bestehen bleiben wird, als bedauerlich zu bezeichnen, denn solche Bücher entheben die Anhänger des Alten der wichtigen Notwendigkeit, sich selbst einen Einblick in wichtige wissenschaftliche Fortschritte zu verschaffen.

Es wäre nur zu wünschen, dass der Verf. sich etwas für die modernen Theorieen erwärmte und dadurch eine Hofmannsche Reaktion einleitete, die diese Theorieen aus dem Annex in den Kern des Buches überführen würde. R. A.

Neueste Erfindungen und Erfahrungen auf den Gebieten der Technik, Elektrotechnik, Chemie u. s. w. Von Dr. Th. Keller. 7. Heft. Preis 0,60 Mk.

Das vorliegende Heft enthält nichts für die Elektrochemie Bedeutungsvolles. H. D.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie (früher Deutsche Elektrochemische Gesellschaft).

Bericht über die III. Wanderversammlung der schweizerischen Gruppe der D. E. G. in Olten, am 4. Juli 1902, nachmittags 2 Uhr, im Bahnhofgebäude daselbst.

Der Vorsitzende, Herr Prof. Dr. Lorenz, begrüsst die Anwesenden und heisst namentlich die zahlreich erschienenen Gäste herzlich willkommen, der Hoffnung Ausdruck gebend, dass der eine oder der andere sich entschliesse, Mitglied der Ortsgruppe zu werden.

Das Protokoll der letzten Versammlung vom 30. November 1901 ist den Mitgliedern schriftlich ausgestellt worden und wird genehmigt.

Bei Anlass des 50. Jubiläums des Herrn Hittorf in Münster wurde diesem von der schweizer Ortsgruppe eine Adresse überreicht. Herr Geheimrat Hittorf hat diese Ehrung in einem Briefe verdankt, der verlesen und mit Beifall aufgenommen wird.

Geschäftliches.

Herr Dr. Schmidt hält sein Referat über den Gang der Verhandlungen betreffend Namensänderung der D. E. G. in: Deutsche Bunsen Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie. Hieran knüpfte sich eine sehr lebhafte und viel benutzte Diskussion über die Stellung, welche die schweizerische Gruppe zu dieser Namensänderung einnimmt. Die Stimmung der Gruppe geht dahin, ihr den Charakter als wesentlich elektrochemischer Verein zu erhalten.

Dies soll in irgend einer Form erfolgen, über welche Verhandlungen mit der Centralstelle zu pflegen sind, mit denen der Vorstand beauftragt wird.

Hierauf folgte der Vortrag des Herrn Ingenieur J. Dommerque über den

Tribelhorn-Akkumulator.

Eine gänzliche Abweichung von den bisher in der Praxis durchgeführten Akkumulatorensystemen zeigt der tellerförmige Akkumulator System Tribelhorn.

Herr Tribelhorn hat die ersten brauchbaren, sämtlichen Anforderungen gewachsenen Akkumulatoren Ende der achtziger Jahre in Buenos-Ayres hergestellt. Die ersten Versuche mit diesen Akkumulatoren wurden auf der dortigen Universität vorgenommen. Gleichzeitig fabrizierte Herr Tribelhorn noch einen besonders geformten, in sich gänzlich abgeschlossenen Typ, der bei der argentinischen Marine auf Kriegsschiffen Verwendung fand, indem derselbe direkt auf die Kanonen aufgeschraubt wurde, zur Beleuchtung des Kornes und zum Zünden diente. Diesen ersten erfolgreichen Versuchen folgten dann weitere sowohl in Buenos-Ayres als vor 6 Jahren hier in der Schweiz.

Die Hauptschwierigkeit der Herstellung, insbesondere der Typen, bot das Giessen der Bleiteller. Da diese Teller auf beiden Seiten mit spiralförmig verlaufenden Rippen versehen sind, so litten die vermittels Kelle gegossenen Teller hauptsächlich an ungenügendem Ausfliessen dieser Rippen. Bei den kleineren Typen mit einem Durchmesser bis zu 30,40 cm liess sich ein einigermassen guter Teller noch herstellen, bei Tellern mit grösserem Durchmesser musste die Herstellung auf andere Art bewerkstelligt werden. Man konstruierte einen Giessofen mit Ausfluss am Boden, bei welchem das Blei durch Heben nnd Senken eines Kugelventils hinausfliesst oder zurückgehalten wird. Das verwendete Blei ist reines Weichblei.

Die Giessformen sind zweiteilig, und bestehen aus dem unteren konischen Teile, welcher auf einem Bockgestell ruht und gedreht werden kann, sowie dem oberen Teile oder Deckel, welcher vermittelst eines Flaschenzuges auf den Unterteller aufgelegt oder von ihm abgehoben wird.

Beim Guss steht die Form vertikal. Das Blei fliesst durch eine Schnauze, welche bis zum Ventilausfluss reicht, in die Form. Die Luft wird durch Luftlöcher im Deckel hinausgestossen. Ist der Guss etwas erkaltet, so wird die Form horizontal gedreht und der Deckel aufgehoben. Ist der Deckel abgenommen, so kehrt man den unteren Teil um und fängt den Bleiteller in einem bereitgehaltenen Giesstuche auf. Die gegossenen Teller werden im Giessraume nebeneinander aufgestellt, mit angesäuertem Wasser gefüllt und einige Zeit stehen gelassen. Bei fehlerhaften Stellen dringt das Wasser durch, und werden solche Elemente nicht zur Fabrikation benutzt. Gut befundene Teller werden verputzt und die Kanten der auf beiden Seiten befindlichen Rippen umgebogen, um den Bleiverbindungen genügenden Halt zu geben. Dieses geschieht auf einer Töpferscheibe, welche maschinell gedreht wird. Die Teller haben eine Anzahl sogen. Kugelsitze welche im Kreise angeordnet sind und zur Aufnahme der Glaskugeln, der Isolierung der einzelnen Elemente dienen. Diese Kugeln dienen sowohl zur Isolierung als auch zur kräftigen Zwischenlagerung zwischen die einzelnen Teller beim Aufbau zu einer Säule. Sind die Rippen der Teller beidseitig umgebogen, so wird der Teller auf eine Anzahl eiserner Füsse gestellt, entsprechend der Anzahl Kugelsitze, welche wiederum auf einer eisernen Richtplatte stehen. Durch Aufschlagen vermittelst eines eisernen Richtbogens auf die Kugelsitze, erhalten dieselben ihre gleichmässige horizontale Lage untereinander. Diese Teller sind nun fertig zur Pastierung. Man reinigt dieselben mit Kalkmilch von allen anhaftenden Verunreinigungen und pastiert zunächst die äussere negative Seite. Die ziemlich trockene Masse wird vermittelst Holzkeil und Hammer in die Rillen eingestampft und mit einem Glasspachtel plattgestrichen. Die positive innere Tellerseite wird mit der etwas nasseren positiven Masse von Hand angestrichen und ebenfalls geglättet. Die so pastierten Teller werden nun getrocknet.

Ist die Trocknung genügend durchgeführt, d. h. ist die Masse bis auf den Grund trocken, so kommen die Teller in die Formation.

Die Formation der Tribelhorn-Akkumulatoren weicht wesentlich von derjenigen des Plattensystems ab. Die positiven Platten der bekannten Systeme formieren sich schneller als die negativen, weshalb man die Formation getrennt ausführt, und zwar gegen massive Bleiplatten. Da dieses bei dem Akkumulator Tribelhorn, wo die äussere Seite negativ und die innere positiv ist, doppelte Zeit und zudem Stromvergeudung benötigen würde, wird die Formation folgendermaassen vorgenommen. Man baut zwei Säulen auf, wobei abwechselnd ein pastierter Teller und ein unpastierter, sogen. Blinder aufeinandergestellt werden. In jeder Säule finden sich 13 pastierte und 14 unpastierte Teller, zusammen also in jeder Säule 26 Elemente für eine Formationsspannung von 65 Volts. Nun werden diese beiden Säulen hintereinander geschaltet und zwischen dem positiven pastierten Teller eines Formationselementes und dem zugehörigen Blinden ein Bleikeil hineingeschlagen und hierauf die Blinden mit Säure von 18° Bé. gefüllt.

Auf diese Weise erhalte ich also auch 26 Elemente, nämlich sämtliche negative Seiten in der Formation. Diese Vorformation der Negativen geschieht mit 1 bis 2 Amp/qdm und dauert 24 Stunden. Nach diesen 24 Stunden werden die Keile aus den positiven Elementseiten herausgezogen, die Elemente mit Säure eingefüllt und die beiden Säuren parallel geschaltet. Nun beginnt die Formation der positiven Tellerseiten zusammen mit den negativen. Die Stromstärke zur Formation steigt von 1/4 bis zu 1/2 Amp/qdm und fällt dann langsam wieder. Ist die Formation beendet, was einerseits an der Säurekonzentration, anderseits am tiefschwarzen Aussehen der positiven Tellerseiten zu erkennen ist, so wird die Säure aus den Elementen abgezogen, die Teller beidseitig gewaschen und die neu formierten Teller zu einer Säule aufgebaut und in Betrieb gesetzt. Eine Formation ohne Blinde ergiebt ungünstigere Resultate. Die negativen Seiten werden zwar gut, während auf der positiven Seite ganze Schichten festen Sulfats sich ansetzen, das entweder in grossen Brocken sich loslöst und dadurch die wirksame Masse mitreisst, oder sich überhaupt nicht wegbringen lässt. Dieser Vorgang ist folgendermassen erklärlich. Bei der Formation mit Blinden stopfen sich in den Rillen der negativen, unpastierten Tellerseiten die kleinen Gasblasen, vereinigen sich zu grossen und stossen dann mit Wucht an den äusseren Bleirand; hierdurch wird Säure mitgerissen und hinausgeschleudert. Diese Säure ist durch das gebildete Sulfat sehr sulfathaltig und nimmt auch beim Hinausspritzen feste Sulfatteilchen mit. Da diese verloren gegangene Säure nun ab und zu durch reine Säure ersetzt wird, also das Element nachgefüllt wird, so ist am Ende der Formation das Sulfat in den Formationselementen gänzlich oder fast gänzlich entfernt, und die positiven Tellerseiten sind tiefschwarz.

Da nun bei der Formation ohne Blinde ein solches Ansammeln von Gasblasen nicht entstehen kann und dadurch das Sulfat im Teller selbst liegen bleiben muss, so bildet es die vorher erwähnten sehr starken Schichten auf der wirksamen Masse und führt zu einem minderwertigen Fabrikat.

Nach erfolgter Inbetriebsetzung der frisch formierten Teller werden die Elemente entweder verschiedentlich geladen und entladen oder sofort verpackt. Die Verpackung ist sehr einfach und erleichtert dem Uneingeweihten die Montage der Batterie. Der unterste Teller wird auf ein Gerüst von Holzklötzen und Glaskugeln gestellt und auf diesen die anderen; in den obersten Teller werden statt Glaskugeln Gummikugeln hineingelegt und der Deckel aufgeschraubt.

In der Praxis werden je nach der Grösse der Type eine entsprechende Anzahl Teller zu einer Säule aufeinander gestellt. Bei den grösseren Typen, mit einem Durchmesser von 70 bis 80 cm und einem Gewicht von 60 bis 70 kg pro Teller, stellt man gewöhnlich 20 bis 25 Stück aufeinander. Die Isolierung einer solchen Säule besteht aus folgenden Teilen: den Holzklötzen, entsprechend der Anzahl Kugelsitze, auf welche ein zweiteiliger grosser Isolator zu stehen kommt, der nach den bekannten Formen eine Rille zur Aufnahme des Oels hat. Der obere Teil dieses Isolators hat eine kleine Vertiefung, in welche der Zapfen eines darauf aufzustellenden Bleiuntersatzes passt, in diesen Bleiuntersatz passt die Glaskugel, auf welche dann das unterste Element aufgestellt wird. Auf diesem untersten Teller werden dann die anderen aufgestellt. Die Anschlüsse geschehen durch die Polschuhe, welche ein Löten überflüssig machen. Die Wasserwage hilft natürlich zu einer in allen Teilen soliden Aufstellung einer Säule. Die Einfachheit der Montage, die Keilverbindung und das dadurch entbehrliche Löten ermöglichen eine Montage von 60 Elementen auch der grössten Typen innerhalb einiger Stunden. Die Säulenform bedingt eine bedeutende Platzersparnis und vor allem eine ausgezeichnete Isolation gegen Erde. Die denkbar günstigste Verbindung von Element zu Element geschieht durch den einzelnen Teller selbst, da die ganze negative Fläche direkt mit der positiven verbunden ist, wodurch der Stromdurchgang auf der ganzen Fläche bedingt wird.

Die Isolation der Elektroden unter sich vermittelst der Glaskugel entspricht derjenigen zweier Platten vermittelst Glasröhren und kann gleich wie diese grösser oder kleiner genommen werden, wodurch der innere Widerstand des Elementes grösser oder kleiner wird und folglich auch der Wirkungsgrad, bezw. Nutzeffekt des Akkumulators. Die Entladekurve hat einen stets fallenden, die Ladekurve einen allmählich aufsteigenden Charakter. Die Ladespannung steigt bis 2,75 Volt und die Entladespannung fällt bei langsamer Entladung bis 1,85 und bei schneller bis zu 1,72 Volt. Der Wirkungsgrad in Ampèrestunden ist im Durchschnitt 90 bis 92 %, der Nutzeffekt in Wattstunden 68 bis 70 %. Da die wirksame Masse sehr reichlich vorhanden und da dieselbe bei schneller Entladung nicht genügend ausgenutzt werden kann, so erhöht sich bei Unterbruch der Wirkungsgrad auf 97 % und der Nutzeffekt bis auf 75 %. Es ist dieses z. B. bei Turbinenanlagen der Fall, wo während der Nacht der Akkumulator aufgeladen wird und derselbe morgens einige Stunden und dann am Abend seine aufgespeicherte Energie wieder hergeben muss.

Die Säurekontrolle geschieht vermittelst eines Siphons; bei grösseren Anlagen ist neuerdings ein Apparat im Gebrauch, der die Kontrolle der Säure bequemer ermöglicht. Der Apparat besteht aus einem durchlöcherten Celluloïdköcher, in welchem zwei Kugeln von verschiedener Schwere und Farbe liegen. Beim Eintauchen in die Säure, z. B. am Ende der Ladung, schwimmen beide Kugeln oben, wenn die Säure 26 und mehr Grad ist, d. h. die Säure muss verdünnt werden. Fallen beide Kugeln nach unten, so ist die Säure 23° Bé. oder schwächer, und um letzteres zu untersuchen, muss mit dem Siphon nachgesehen werden.

Schwimmt die graue Kugel und sinkt die rote auf den Boden des Köchers, so ist die Säure 25° also richtig.

Seit etwa $^3/_4$ Jahren werden von den schweizerischen Akkumulatorenwerken Tribelhorn, A.-G., versuchsweise Akkumulatoren nach dem gleichen Prinzip ausgeführt, nur die positive Seite nach Planté. Die Versuche, welche mit einem solchen Akkumulator gemacht wurden, haben sehr befriedigt. Die Teller haben bis heute etwa über 2400 Ladungen und Entladungen ausgehalten, ohne irgendwelche nennenswerte Unregelmässigkeiten zu zeigen. Die Ladungen und Entladungen wurden durch einen stündlich automatisch auf Ladung oder Entladung schaltenden Apparat bewirkt.

Nicht unerwähnt möchte ich lassen, dass der Akkumulator System Tribelhorn sich vorzüglich zum Export eignet, da er keine zerbrechlichen Bestandteile hat und vom Empfänger selbst, ohne irgendwelche besondere Vorkommnisse montiert und angeschlossen werden kann, da aus der Verpackung selbst die Montage ersichtlich ist und die Anschlüsse ohne Lötung gemacht werden können.

Dieses über den stationären Tribelhorn-Akkumulator. Eine weitere Neuerung auf dem Gebiete der transportablen Akkumulatoren verfertigen die schweizerischen Akkumulatorenwerke Tribelhorn seit etwa einem Jahre in dem Vulkan-Typ. Die Plattenform ist abweichend von den bekannten transportablen Akkumulatoren wohndachförmig oder rund.

Die negativen Platten werden durch Zapfen an den Endspitzen zu einem festen Gerüst zusammengefügt, in deren Zwischenräumen die positiven Platten durch Isolierungen gelagert sind. Die Hauptvorteile dieser Einrichtung liegen in der bequemen Säurekontrolle der centralen Ableitung, da dieselbe von der Mitte der Platte abgeht, ferner in der grossartigen Cirkulation des Elektrolyten. Durch den Schacht in der Mitte der Platten werden die Gase abgeleitet, wodurch die Gasblasen auch von den Platten in den Schacht hineingezogen werden, was ein fortwährendes Kreisen der Schwefelsäure zur Folge hat und jedwelche Konzentration der Säure verhindert.

Die gegossenen Ableitungen werden gewalzt und vermittelst Keilverbindung miteinander sowohl als von Element zu Element verbunden.

Vorsitzender: Ich danke namens der Gesellschaft Herrn Dommerque für seinen interessanten Vortrag, der einen so getreuen Einblick in die Fabrikation der Tribelhorn-Akkumulatoren giebt.

Dieser Vortrag hat uns gezeigt, dass die Tribelhorn-Akkumulatoren gegenüber den Typen, die in früherer Zeit in Gebrauch waren, technisch erheblich vervollkommnet und durchgearbeitet worden sind. Herr Dommerque hat uns auch die Ladungs- und Entladungskurve des Tribelhorn-Akkumulators aufgezeichnet. Der steile Abfall dieser Kurve rührt wohl ohne Zweifel von den Säurekonstruktionsschwankungen her, die sich zwischen der positiven und negativen Platte bei diesem System in besonderem Maasse ausbilden. Ich habe seit einiger Zeit in meinem Laboratorium durch die Güte von Herrn Tribelhorn eine derartige Batterie zur Verfügung und konnte an derselben auch die normalen Entladungskurven erhalten, wenn der Akkumulator mit kleinen Stromdichten geladen und entladen wird. Ich möchte mir auch noch die Aufrage erlauben, wie sich die Ladungs- zur Entladungskurve bei dem neuen „Vulkan-Typus" gestaltet?

Dommerque: Die Kurve verläuft normal.

Schluss der Versammlung 3 Uhr 40 Minuten.

Nach Schluss der Versammlung wurde die Schweizer Akkumulatorenfabrik Tribelhorn, A.-G., die Kohlen-Elektrodenfabrik in Olten und das Elektrizitätswerk in Olten-Aarburg besucht. Den Herren Direktoren und Ingenieuren dieser Werke sei für die Zulassung zur Besichtigung und ihre freundliche Führung auch an dieser Stelle bestens gedankt.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Landtagsabgeordneten Dr. H. T. Böttinger, Elberfeld, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Bunsen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit, und zwar nach dem Auslande unter Kreuzband, nach dem Inlande ohne solches, wie bei Tageszeitungen. Die Nachlieferung fehlender Nummern ist deshalb im Inlande möglichst bald bei der Bestell-Postanstalt nachzusuchen, ebenso ist diese — wie auch die Geschäftsstelle — von Adressenänderungen zu benachrichtigen. Etwaige weitere Mitteilungen über fehlende Hefte, insbesondere vom Auslande, sind an die Geschäftsstelle zu richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss §3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 11. September einschliesslich) zu erheben.

Nr. 829. Wallach, Geh. Regierungsrat Professor Dr., Göttingen; durch H. T. Böttinger.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 889. Leslie, Jonas, B. Sc., Leipzig, Turnerstrasse 12, II.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

Vorzüglicher Ersatz für Filtertücher, Siebe und gelochte Bleche

sind meine **säurefesten, porösen Filtersteine,** unter Vakuum stark durchlässig, alle festen Stoffe auf der Oberfläche zurückhaltend! Die porösen Filtersteine eignen sich vortrefflich für Filtrations-, Entwässerungs- und Trocknungszwecke verschiedenster Art, ganz speziell aber zum Abnutschen saurer Flüssigkeiten von chemischen Produkten. — Für **spezielle** Fälle werden empfohlen die

säurefesten, siebartig konisch perforierten Filtersteine!

Wilh. Schuler, Filtrierstein- und Filterfabrik, Isny, Württemberg.

Referenzen: Farbwerke Höchst, Farbenfabriken Elberfeld, Gauhe & Co.-Eitorf, Chem. Fabrik vorm. Sandoz-Basel, Société chimique des Usines du Rhône à St. Fons et la Plaine, Fabriques de Produits chimiques de Thanne et Mulhouse, Lindgeus & Co.-Mülheim a. Rh., Königl. Pulverfabrik bei Hanau, Pulverfabrik Hasloch, Akt.-Ges. für Anilinfabrikation Berlin, Rummelsburg und Greppin etc. etc. (837)

Spezialität:

Kohlen

für (806)

Elektrochemie und Elektrometallurgie.

C. Conradty, Nürnberg.

Kohlenstifte für elektr. Beleuchtung, Galvanische und Mikrophon-Kohlen.

Goldene Medaille

Erste Acetylen-Fach-Ausstellung Berlin 1898.

Bedeutende Fabrik

mit mehreren Hundert PS. Betriebskraft, reichlich fundiert,

übernimmt d. Fabrikation

lohnender Artikel der

elektrotechn., elektrochem. und Metall-Branche.

Offerten sub **J. M. 493** an **Haasenstein & Vogler, A.-G., Frankfurt a. M.**

Dynamomaschinen

f. elektrochem. Zwecke,

Elektromotoren

v. $^1/_{100}$ — 10 HP.

Umbreit & Matthes,

Leipzig-Pl. III b.

Verlag von

Wilhelm Knapp in Halle a. S.

Ueber die

Ausbildung des Elektrochemikers.

g...

vers...

Elektrochemische...

in Zürich.

Durch Anmerkungen und einen Anhang erweitert

von

Richard Lorenz,

ord. Professor am eidgen. Polytechnikum in Zürich.

1901. — Preis 2 Mk.

MAX KAEHLER & MARTINI,

Fabrik chemischer und elektrochemischer Apparate.

BERLIN W.,

50 Wilhelmstrasse 50.

Neue elektrochemische Preisliste auf Wunsch frei.

Einrichtung elektro- und physikochemischer Laboratorien für Wissenschaft und Industrie. (783)

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Herausgegeben

von der Deutschen Bunsen Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie (früher Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft)

unter Leitung von

Prof. Dr. R. ABEGG-Breslau.

Verlag von WILHELM KNAPP in Halle a. S.

Nr. 36. 4. September 1902. VIII. Jahrgang.

Die Zeitschrift für Elektrochemie erscheint wöchentlich einmal an jedem Donnerstag im monatlichen Umfang von etwa 8 Bogen. Das Abonnement kostet vierteljährlich Mk. 5,—. Für Mitglieder der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft kostenfrei. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post (Post-Zeitungs-Katalog Nr. 8485), sowie die Verlagsbuchhandlung von Wilhelm Knapp in Halle a. S., Mühlweg 19, entgegen; Inserate werden für die dreigespaltene Petitzeile mit 30 Pfg. berechnet. Bei Wiederholungen tritt Ermässigung ein.

Die Adresse der Redaktion für Manuskripte u. s. w. ist: Professor Dr. R. Abegg, Breslau, Kaiser Wilhelmstrasse 70. Alle **geschäftlichen Zusendungen** werden an Herrn Privatdozent Dr. H. Danneel, Aachen, Theresienstrasse 19, erbeten. Von Originalarbeiten werden, wenn andere Wünsche **auf den Manuskripten** oder **Korrekturbogen** nicht geäussert werden, den Herren Autoren 25 Sonderabdrücke zugestellt.

Inhalt des sechsunddreissigsten Heftes.

Namen- und Sach-Register.

(Fortsetzung umseitig.)

Bei der Redaktion eingegangene Abhandlungen:

Dr. B. Neumann: Die Reaktionsgleichung bei der Calciumcarbid-Reduktion (29. 8.). — Wilh. Palmaer: Ueber Versuche zur Darstellung des Tetramethylammoniums (30. 8.). — R. Lorenz: Die Elektrizitätswerke der Schweiz (30. 8.). — H. Danneel: Elektrochemie und verwandte Gebiete auf der Düsseldorfer Ausstellung. I. (30. 8.). — M. Le Blanc und J. Brode: Die Elektrolyse von geschmolzenem Aetznatron und Aetzkali. II. Die Elektrolyse von geschmolzenem Aetzkali (30. 8.).

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 36. 4. September 1902. VIII. Jahrgang.

ÜBER DAS VERHALTEN DER UNTERCHLORIGEN SÄURE UND IHRER SALZE BEI DER ELEKTROLYSE.

Von *F. Foerster* und *Erich Müller*.

(Aus dem Elektrochemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.)

(Schluss.)

b) Ueber das Verhalten der unterchlorigen Säure bei der Elektrolyse.

Einer genaueren experimentellen Durcharbeitung des Verhaltens der unterchlorigen Säure bei der Elektrolyse stellten sich mannigfache Schwierigkeiten in den Weg, zumal durch die sehr geringe Leitfähigkeit des Elektrolyten. Es musste ein indifferenter Elektrolyt der Lösung zugesetzt werden; als solcher erwies sich Phosphorsäure als geeignet. Sie vermindert noch die an sich schon sehr geringe Dissociation der unterchlorigen Säure und erlaubt, noch erheblich über 1,3 Volt liegende Anodenpotentiale zu erreichen; das sind aber gerade günstige Bedingungen für den hier verfolgten Zweck, das elektrolytische Verhalten der unterchlorigen Säure bei ganz geringer Konzentration der ClO'-Ionen und hohem Anodenpotential kennen zu lernen.

Schon die Vorversuche zeigten, dass die Elektrolyse der unterchlorigen Saure nicht uninteressant war, da stets alsbald nach Einschaltung des Stromes freies Chlor, also ein Reduktionsprodukt jener Säure, aus der Anodennähe entwich.

Um alle bei dieser Elektrolyse auftretenden Produkte quantitativ zu bestimmen, wurde folgendermaassen gearbeitet: Der Elektrolyt, welcher stets 30 ccm mass und etwa 2,5 g H_3PO_4 neben wechselnden Mengen nach Balard hergestellter unterchloriger Säure enthielt, wurde in eine kleine cylindrische Thonzelle aus Pukallscher Masse gebracht und diese in ein Becherglas gesetzt, in welchem sich nebst der, einen Cylindermantel bildenden Platinkathode ebenfalls eine etwa achtprozentige Phosphorsäurelösung befand. Die Thonzelle wurde mit einem Kork verschlossen, welcher vier Durchbohrungen hatte. Durch eine derselben ging das Glasrohr, in welches die Zuleitung zu der einen kleinen Cylinder aus Platinblech bildenden Anode eingeschmolzen war; durch die zweite war eine auf den Boden der Zelle reichende, von der Anode umgebene, durch die dritte eine andere, aber über dem Elektrolyten mündende Gaszuführungsröhre geleitet, und die vierte Bohrung diente zur Gasableitung. Die beiden Gaszuleitungen waren an ein Luftgebläse angeschlossen. Das kapillare Gasableitungsrohr endete in einer Vorlage unter Jodkaliumlösung. In diese tauchten zwei mit eben dieser Lösung gefüllte Gas-Sammelröhren.

Mit der Zelle war ein Strommesser und ein Kupfervoltameter in den Stromkreis eingeschaltet.

Die Elektrolyse wurde stets, während die Zuführungen zum Gebläse geschlossen waren, mit 0,5 Amp. $^1/_2$ Stunde durchgeführt. Das aus der Zelle austretende Chlor wurde vom Jodkalium der Vorlage absorbiert, der gleichzeitig entweichende Sauerstoff trat nebst der aus der Zelle verdrängten Luft in das erste Gassammelrohr.

War die Elektrolyse beendet, so befand sich in der Zelle über dem Elektrolyten ein Gemenge von Chlor und Sauerstoff. Um dieses zu entfernen, wurde nun durch das kürzere Gaszuleitungsrohr Luft in die Zelle geblasen, welche in wenigen Minuten alles Chlor und allen Sauerstoff mit den schon aufgefangenen Anteilen vereinigte. Nunmehr befand sich noch gelöstes Chlor im Elektrolyten. Um auch dieses zu gewinnen, wurde der Luftstrom nunmehr in das längere Gaszuführungsrohr übergeleitet und die austretenden Gase unter das zweite Gassammelrohr geführt, letzteres lediglich zu dem Zwecke, sie an der Fortführung von Joddämpfen aus der Vorlage zu hindern,

Inzwischen wird das im ersten Sammelrohr aufgegangene Gas in eine Hempelsche Bürette übergesaugt, gemessen und in einer Kupferpipette vom Sauerstoff befreit. Es hinterbleibt Stickstoff; zieht man ein Viertel von dessen Volumen vom gefundenen Sauerstoffvolumen ab, so erhält

man die Menge des durch die Elektrolyse entwickelten Sauerstoffes.

Hat man 15 Minuten lang Luft durch die Zelle geblasen, so ist der Elektrolyt frei von gelöstem Chlor; man hat jetzt nur das in der Vorlage abgeschiedene Jod zu titrieren, um die Menge des bei der Elektrolyse entstandenen freien Chlors kennen zu lernen. Zum leichteren Vergleich wird dieses in folgendem in der ihm äquivalenten Menge Sauerstoff ausgedrückt werden.

Der Elektrolyt wurde mit dem Waschwasser vereinigt, gemessen und auf seinen Gehalt an Hypochlorit- und Chloratsauerstoff in der bekannten Weise analysiert. Um auch die in den Poren der Zelle enthaltene Lösung möglichst zu gewinnen, wurde die entleerte Zelle an eine Wasserstrahlpumpe angeschlossen, unter Wasser getaucht und durch Ansaugen ein- oder zweimal mit Wasser gefüllt. Dieses Spülwasser wurde ebenfalls analysiert.

Immerhin ist diese Arbeitsweise keine ganz exakte. Ein kleiner Teil der Anodenlauge dringt nämlich zu Beginn der Elektrolyse durch elektrische Endosmose in den Kathodenraum, führt diesem also unterchlorige Säure zu. Diese wird hier zu Salzsäure, bezw. Chlor reduziert, welches entweicht. Man ist aber leicht in der Lage, sich zu überzeugen, dass der so entstandene Fehler keine erhebliche Bedeutung hat. Addiert man nämlich zu dem ursprünglich im Elektrolyten vorhandenen Hypochlorit- und Chloratsauerstoff den Sauerstoff, welcher dem während der Elektrolyse im Kupfervoltameter abgeschiedenen Kupfer äquivalent ist, so erhält man den Sauerstoffvorrat, über den man zu verfügen hat, und welcher dem nach der Elektrolyse im Elektrolyten noch vorhandenen aktiven Sauerstoff nebst dem entwichenen Chlor und Sauerstoff gleich sein müsste.

In der folgenden Uebersicht 3 sind alle bei den genannten Versuchen erhaltenen analytischen Daten zusammengestellt, und es ist unter *d* die Differenz zwischen der aufgewandten und der wiedergefundenen Sauerstoffmenge in Prozenten der ersteren angegeben.

Bei Versuch 2 und 3 war die Anode glatt, bei Nr. 4 und 5 schwarz platiniert; die Klemmenspannung lag bei diesen Versuchen um mehrere Zehntel-Volt niedriger als bei jenen.

Diese Versuche dürften, wie die letzte Spalte lehrt, in hinreichend genauer Weise die Veränderungen wiedergeben, welche unterchlorige Säure bei der Elektrolyse erfährt.

Sie lehren, dass der elektrolytische Vorgang im grossen und ganzen in derselben Weise verläuft, mag von der unterchlorigen Säure ein grösserer (83 %) oder kleinerer (46 %) Teil verbraucht werden, mag die Anode glatt oder platiniert sein. Von besonderem Interesse ist dabei, dass neben Chlorsäure und Sauerstoff stets freies Chlor in reichlicher Menge entsteht. Durch letztere Thatsache wird die Vermutung, dass die sehr kleine Menge der bei hohem Potential an der Anode vorhandenen ClO'-Ionen der primären Oxydation nach Gleichung 1 nur in ganz unerheblichem Maasse unterliegt, ebenso bestätigt, wie die Möglichkeit ausgeschlossen wird, dass etwa analog den bei niederem Potential der primären Oxydation zugänglichen ClO'-Ionen bei höherem Anodenpotential das undissociierte Molekül der unterchlorigen Säure vom elektrolytischen Sauerstoff zu Chlorsäure oxydiert wird.

Betrachtet man die Versuche etwas eingehender, so sieht man, dass angenähert die Summe des aus der Anodenzelle entwichenen und des dem frei gewordenen Chlor äquivalenten Sauerstoffes gleich der Menge desjenigen ist, welcher der aufgewandten Strommenge entspricht, und dass ferner der entstandene Chloratsauerstoff und das freie Chlor nahezu im Aequivalentverhältnis 3:1 stehen. Die folgende Uebersicht 4 zeigt, wie weit diese Beziehungen den Beobachtungen entsprechen.

Uebersicht 3.

Versuch Nr.	Vor der Elektrolyse sind im Elektrolyten		Der aufgewendeten Strommenge entsprechen Sauerstoff	Summe des verfügbaren Sauerstoffes	Nach der Elektrolyse sind im Elektrolyten		Während der Elektrolyse sind entwichen		Summe des wiedererhaltenen Sauerstoffes	d
	Hypochloritsauerstoff	Chloratsauerstoff			Hypochloritsauerstoff	Chloratsauerstoff	Sauerstoff (gleich dem freien Chlor)	Sauerstoffgas		
	g	g	g	g	g	g	g	g	g	%
2	0,0992	0,0066	0,0847	0,1905	0,0166	0,0824	0,0246	0,0588	0,1824	4,2
3	0,1904	0,0244	0,0785	0,2913	0,1028	0,0997	0,0297	0,0517	0,2839	2,5
4	0,1096	0,0093	0,0843	0,2032	0,0371	0,0768	0,0232	0,0591	0,1962	3,4
5	0,1872	0,0198	0,0845	0,2915	0,0910	0,1045	0,0295	0,0610	0,2870	1,6

Uebersicht 4.

Versuch Nr.	Summe d. anod. entwick. Gase, ausgedrückt in g Sauerstoff	Der Strommenge entsprechen g Sauerstoff	Differenz	Bei d. Elektrolyse entstanden. Chloratsauerstoff in g	1/3 dieses Chloratsauerstoffes, theoret. = dem d. Chlor äquival. Sauerstoff	D. Chlor äquival. Sauerstoffmenge gefunden	Differenz
2	0,0834	0,0847	+0,0014	0,0758	0,0253	0,0246	−0,0007
3	0,0814	0,0785	−0,0029	0,0773	0,0258	0,0297	+0,0039
4	0,0823	0,0843	+0,0020	0,0675	0,0225	0,0232	+0,0007
5	0,0905	0,0845	−0,0060	0,0847	0,0282	0,0295	+0,0013

Zur Deutung der hierbei beobachteten Erscheinungen muss man daran denken, dass in den bei den Versuchen 2 bis 5 benutzten Anodenlaugen als Anionen neben $H_2PO'_4$ und ClO'_3 auch, wenngleich in sehr geringer Konzentration, OH' und ClO' als vorhanden zu denken sind.

Die gefundene eigenartige Zersetzung der unterchlorigen Säure nötigt zu der Annahme, dass die ClO'-Ionen an den Entladungsvorgängen thatsächlich teilnehmen.

Das Schicksal der an die Anode gelangenden ClO'-Ionen kann sich also nach zwei Richtungen gestalten: sie können hier oxydiert oder entladen werden. Der erstere Vorgang wird stets, wie wir sahen, mit beschränkter Geschwindigkeit verlaufen, der letztere aber unterliegt, sofern nur das der vorliegenden ClO'-Kozentration Genüge leistende Anodenpotential erreicht ist, solcher Beschränkung nicht. Je höher also das Anodenpotential ist, je weniger ClO'-Ionen an die Anode kommen, um so mehr werden sie durch die Entladung der primären Oxydation entzogen werden.

Nach unserer früheren Auffassung kehren die an der Anode entladenen ClO'-Ionen in die Lösung zurück und bilden hier um die Anode unterchlorige Säure in erheblicher Konzentration. Diese dringt dann nach der von uns bisher vertretenen Vorstellung in den Elektrolyten ein und oxydiert alsbald zum grössten Teil das in die Anodennähe dringende Hypochlorit zu Chlorat.

Jetzt sehen wir, dass, sobald ClO'-Ionen entladen werden, schon durch diesen Entladungsvorgang selbst Chloratsauerstroff entsteht, daneben aber auch ein Reduktionsprodukt der ClO'-Ionen — in den oben erörterten Versuchen das freie Chlor, in anderen Fällen Chlorion — ganz wie es der Fall sein müsste, wenn die Chloratbildung, unseren früheren Darlegungen nach, sekundär erfolgte.

Ueber den Mechanismus dieses eigentümlichen Entladungsvorganges, in welchem man unschwer das Wesen der von Brochet angenommenen anodischen Selbstoxydation der unterchlorigen Säure erkennt, kann man zur Zeit nur Vermutungen aussprechen. Als den vorliegenden Betrachtungen am besten entsprechend erscheint uns die Annahme, dass die entladenen ClO'-Ionen, statt mit dem Wasser starke Lösungen von unterchloriger Säure an der Anode zu geben, unter dessen Einfluss diejenigen Umwandlungsprodukte liefern, welche jene Lösungen auch geben würden, wenn sie gemäss der Gleichung:

$$(5) \qquad 3\,HOCl = HO_3Cl + 2\,HCl$$

von selbst in Chlorsäure und Salzsäure zerfielen. Die Vorgänge bei der Entladung der ClO'-Ionen liessen sich dann durch die Gleichungen wiedergeben:

$$(6) \qquad 6\,ClO' + 6\oplus = 6\,ClO,$$

$$(7) \qquad 6\,ClO + 3\,H_2O = 2\,HClO_3 + 4\,HCl + 3\,O.$$

Die hierbei auftretenden Cl'-Ionen sind in der Konzentration und unter den sonstigen Bedingungen, unter welchen sie bei Versuch 2 bis 5 entstehen, von allen vorhandenen Anionen die leichtest entladbaren, und werden daher vom Strome alsbald in freies Chlor übergeführt. Man sieht, dessen Menge muss dann zu der des gleichzeitig erzeugten Chloratsauerstoffes in dem den Versuchen entsprechenden Aequivalentverhältnis 1 : 3 stehen. Gleichzeitig lehren die Gleichungen, dass halb soviel Sauerstoffgas anodisch entwickelt, als von demselben Strom durch die Entladung von ClO'-Ionen Hypochlorit- in Chloratsauerstoff verwandelt wird. Die Versuche Nr. 2 bis 5 widersprechen dem nicht, wie Uebersicht 5 lehrt.

Uebersicht 5.

Versuch Nr.	Die Hälfte des entstandenen Chloratsauerstoffs in g	Gasförmig entwickelter Sauerstoff in g
2	0,0379	0,0588
3	0,0387	0,0517
4	0,0338	0,0591
5	0,0428	0,0610

Der Ueberschuss des gefundenen Sauerstoffes über den berechneten zeigt, dass auch noch durch Entladung anderer Anionen, also etwa von OH' oder $H_2PO'_4$, Sauerstoff bei obigen Versuchen entwickelt wurde.

Die jetzt aus dem Verhalten der unterchlorigen Säure bei der Elektrolyse sich ergebende, bei unseren früheren Versuchen noch nicht in Betracht gezogene elektrolytische Bildungsweise des Chloratsauerstoffes, welche in ihrem Wesen offenbar mit der sekundären Chloratbildung vieles gemeinsam hat, von ihr sich aber dadurch unterscheidet, dass sie unmittelbar an der Anode, und nicht in entfernteren Teilen des Elektrolyten sich vollzieht, wollen wir „**anodische** Chloratbildung" nennen.

Wir wollen nicht unerwähnt lassen, dass die Ergebnisse der Versuche 2 bis 5 noch auf mannigfache andere Weise gedeutet werden könnten. Sobald man von unserer früheren Annahme ausgeht, dass die Entladung der ClO'-Ionen an der Anode zunächst eine verhältnismässig hoch konzentrierte Lösung von unterchloriger Säure erzeugt, käme in Betracht, dass das Platin der Anode katalytisch die Zersetzung dieser gewiss höchst unbeständigen Lösungen auch beschleunigen könnte. An der glatten Anode wäre dann eine konzentriertere Lösung anzunehmen, an der platinierten eine verdünntere, deren Zersetzung aber gerade vom Platinschwarz besonders gefördert würde. Sie verlief dann aber, wie wir früher[1]) darthaten, ausser nach Gleichung 5, auch im Sinne der Gleichung:

$$HOCl = HCl + O. \tag{8}$$

Wenn auf diese Weise Sauerstoff auf rein chemischem Wege entstände, müsste bei der Elektrolyse der $HClO$ davon neben Chlor mehr frei werden als der Strommenge entspricht, und da das nicht der Fall ist, könnte man denken, dass ein Teil der Chlorsäure primär im Sinne von Gleichung 1 entstanden sei. Auch könnten die auf die eine oder andere Weise zunächst entstehenden Cl'-Ionen ausser durch Elektrolyse auch noch durch unzersetzte unterchlorige Säure in freies Chlor verwandelt werden.

Diese Möglichkeiten lassen sich weder als unzutreffend noch als belangreich erweisen. Da aber derartig verwickelte Erscheinungen unter den von uns innegehaltenen, so verschiedenen Versuchsbedingungen kaum so einfache und konstante Ergebnisse wie die erhaltenen erlauben würden, insbesondere der Verlauf der Elektrolyse an glatten und platinierten Anoden nicht so übereinstimmend wäre, so halten wir die durch Gleichungen ausgedrückten Vorgänge als die wesentlichen für wahrscheinlich. Dabei können die anderen möglichen Umsetzungen wohl eine untergeordnete Nebenrolle spielen und vielleicht die kleinen Abweichungen veranlassen, welche in der Tabelle 3 gegenüber den theoretischen Anforderungen hervortraten.

1) Diese Zeitschrift **8**, 522.

c) Die Elektrolyse der Hypochlorite.

Bei den Versuchen Nr. 2 bis 5 herrschten, der sehr geringen Konzentration der OH'- und ClO'-Ionen entsprechend, an der Anode verhältnismässig hohe Potentiale. Steigert man allmählich durch Verminderung der $H^{\cdot}$-Ionen in der Lösung die Konzentration der ClO'-Ionen, so wird naturgemäss das zur Entladung der ClO'-Ionen notwendige Potential mit Steigerung ihrer Konzentration sinken. Der Umstand, dass für unterchlorige Säure der Ersatz der glatten Anoden durch platinierte am Verlauf der Elektrolyse nichts ändert, belehrt darüber, dass die Entladung der ClO'-Ionen unter Chloratbildung nach 6 und 7 nicht etwa an besonders hohe Potentiale gebunden ist. Man wird daher erwarten dürfen, dass dieser Vorgang stets eintritt, sobald ClO'-Ionen entladen werden, es hindert nichts, anzunehmen, dass dieser Vorgang auch in neutraler oder alkalischer Hypochloritlösung stattfindet und ihm jedenfalls stets ein erheblicher Anteil an den anodischen Erscheinungen bei der Elektrolyse von Hypochloritlösungen zukommt.

Findet er in neutraler oder alkalischer Lösung statt, so werden nicht, wie in saurer Lösung, die an der Anode entstehenden Chlorionen sofort glatt entladen werden, sondern wegen der jetzt herrschenden tieferen Lage des Anodenpotentials werden von ihnen jetzt grössere und kleinere Anteile in der Lösung bleiben; es wird dann in dieser an der Anode aus Hypochlorit Chlorid entstehen.

Nach dieser Richtung bieten schon die früheren Versuche von E. **Müller** einen Anhalt, welche zeigen, dass bei der Elektrolyse reiner Hypochloritlösungen sich an der Anode Chlorid bildet. Da damals die Vorgänge nicht in Bezug auf **alle** im Verlauf der Elektrolyse auftretenden substantiellen Veränderungen quantitativ verfolgt

wurden, so haben wir zur Ergänzung nach die beiden folgenden Versuche ausgeführt.

Der Elektrolyt für dieselben wurde gewonnen, indem reine, durch Lösen von Natrium in Wasser hergestellte Natronlauge mit nach Balard bereiteter Lösung von unterchloriger Säure vermischt wurde. 30 ccm solcher Lösung wurden in eine reagenzglasartig gestaltete Pukallsche Thonzelle eingetragen, in welcher sich die aus einem cylindrisch aufgerollten, etwa 20 qcm einseitige Oberfläche bietenden Platinblech bestehende Anode befand. Diese sowohl, wie ein Gasableitungsrohr waren in einem die Zelle verschliessenden Stopfen befestigt. Die letztere wurde in eine weitere Thonzelle eingestellt, und der Zwischenraum beider Zellen mit starker Natriumsulfatlösung beschickt. Beide befanden sich endlich in einem Becherglase, welches auch Natriumsulfatlösung enthielt, und in welchem ein als Kathode dienendes Eisenblech eintauchte. Diese Anordnung hatte den Zweck, jeden gegenseitigen Austausch der Anoden- und Kathodenlösung zu verhindern, was auch bei der kurzen Versuchsdauer befriedigend erreicht wurde. Mit der Zelle waren Kupfervoltameter und Strommesser in den Stromkreis eingeschaltet.

Es wurde jedesmal mit 1 Amp. 1/4 Stunde lang bei 25° elektrolysiert und während dieser Zeit das aus der Zelle entweichende Gas in einer Messröhre über Wasser aufgefangen. Nach Stromschluss wurde das in der Anodenzelle befindliche Lösungsvolumen gemessen; es zeigte gegenüber dem anfangs vorhandenen stets eine Abnahme von einigen Kubikzentimetern, welche durch die elektrolytische Endosmose herausgepresst waren. Diese Volumenverminderung musste natürlich zu dem Volumen des aufgesammelten Gases addiert werden, sollte die während der Elektrolyse entwickelte Sauerstoffmenge bestimmt werden.

Der Zelleninhalt wurde analysiert. Dasselbe geschah mit der ähnlich, wie bei Versuch 1 bis 4 gewonnenen Spülflüssigkeit der Zellenwand, und der zwischen beiden Zellen befindlichen Natriumsulfatlösung; in diesen beiden konnte der Chlorid- und der Chloratgehalt vernachlässigt werden.

Folgendes sind die Ergebnisse zweier in dieser Weise durchgeführten Versuche, bei denen die Anode aus glattem Platin bestand; die ähnlich, wie bei den Versuchen 2 bis 5 zuführende Kontrolle ergab, dass bei Versuch Nr. 6 ein Verlust von 2,8%, bei Versuch Nr. 7 von 1,3% des verfügbaren Sauerstoffes bemerkbar ist.

Versuch Nr. 6.

Der Elektrolyt war durch freie Natronlauge 0,25 n.-alkalisch; er enthielt vor der Elektrolyse:

0,122 g Hypochloritsauerstoff,
0,009 „ Chloratsauerstoff

und keine nachweisbare Menge von Chlorid.

Der aufgewandten Strommenge entsprachen:

	0,0704 g Sauerstoff,
aufgefangen wurden .	0,0447 „ „
also beträgt das Sauerstoffdefizit. . . .	0,0257 g.

Am Schluss der Elektrolyse enthielt der Elektrolyt keine freie Natronlauge mehr, sondern war in Bezug auf unterchlorige Säure 0,024 n., und es waren

verbraucht	0,0459 g	Hypochloritsauerstoff,
und entstanden	0,0760 „	Chloratsauerstoff
und	0,0433 „	Chloridchlor.

Versuch Nr. 7.

Der Elektrolyt war durch freie Natronlauge 0,72fach normal alkalisch; er enthielt vor der Elektrolyse:

0,120 g Hypochloritsauerstoff,
0,009 „ Chloratsauerstoff

und keine nachweisbare Menge von Chlorid.

Der aufgewandten Strommenge entsprachen

	0,0722 g Sauerstoff,
aufgefangen wurden .	0,0436 „ „
also beträgt das Sauerstoffdefizit. . . .	0,0286.

Am Schluss der Elektrolyse war der Elektrolyt durch freie Natronlauge nach 0,48fach normal alkalisch, und es waren

verbraucht	0,0396 g	Hypochloritsauerstoff,
und entstanden	0,0746 „	Chloratsauerstoff,
und	0,0284 „	Chloridchlor.

Diese Versuche zeigen, in welchem erheblichen Umfange bei der Elektrolyse von alkalischen Hypochloritlösungen an der Anode Chloride, also ein Reduktionsprodukt des Hypochlorits, entstehen. Wir haben das früher auf sekundäre Chloratbildung zurückgeführt. Gegen die dazu nötige Annahme, dass die anodisch entstehende unterchlorige Säure auch in alkalischer Lösung

noch in einiger Entfernung von der Anode erhalten bleibt, sind von verschiedenen Chemikern gewiss nicht ungerechtfertigte Bedenken erhoben worden. Sie erschien auch uns als gezwungen, als sich zeigte, dass die Geschwindigkeit der rein chemischen Chloratbildung bei gewöhnlicher Temperatur und kleinen Konzentrationen von unterchloriger Säure stets eine geringe war. Man kann diese Annahme aber ganz fallen lassen und sie durch die Vorstellung ersetzen, dass die anodische Chloratbildung das Entstehen des Chlorids in den vorstehenden Versuchen veranlasst habe. Es würden dieselben dann darthun, dass die Entladung der ClO'-Ionen an glatter Anode auch in alkalischer Hypochloritlösung eintritt, wogegen Bedenken nicht bestehen.

Bei den Versuchen Nr. 6 und 7 wurde stets ein erheblicher Fehlbetrag an anodisch entwickeltem Sauerstoffgas beobachtet. Dass derselbe mindestens zu einem wesentlichen Teil auf eine Rückbildung von Hypochloritsauerstoff aus den bei der Entladung von ClO'-Ionen entstandenen Chlorionen zurückzuführen ist, unterliegt keinem Zweifel. Da hier aber das Chlor nicht entweicht, ersetzt seine Entladung einen Teil des verbrauchten Hypochloritsauerstoffes.

Das Atomverhältnis des letzteren zum entstandenen Chloratsauerstoff und Chloridchlor ist

bei Versuch Nr. 6 = 1,81 : 3 : 0,77,
" " " 7 = 1,60 : 3 : 0,52.

Wenn keine Chlorionen entladen würden, sollte nach den Gleichungen 6 und 7 dieses Verhältnis = 3 : 3 : 2 sein. Man sieht, wie stark dasselbe durch die Chlorentladung und die Rückbildung von Hypochloritsauerstoff verändert wird.

Aus dem Umstande, dass bei Versuch 7 am Schluss der Elektrolyse weniger Chlorid vorhanden war als bei Versuch 6, obgleich die entstandenen Chloratmengen etwa die gleichen und die Bedingungen für die Chlorionen-Entladung gerade hier bei der stärkeren Alkalität der Anodenlauge weniger günstig waren als bei Versuch 6, darf man vielleicht schliessen, dass unter den Bedingungen von Versuch 7 die kein Chlorid liefernde primäre Chloratbildung von grösserem Einfluss war als bei Versuch 6, wo am Schluss eine schwache Ansäuerung des Elektrolyten, also geringere Gelegenheit für primäre, eher solche für sekundäre Chloratbildung bestand.

Da es auch von Interesse schien, festzustellen, dass, der Theorie gemäss, ClO'-Ionen auch in erheblich alkalischer Lösung nicht etwa stärker depolarisierend auf die Hydroxyle wirkten, die primäre Chloratbildung also auch hier wirklich erst oberhalb des zur OH'-Entladung aus normalalkalischer Lösung erforderlichen Potentials mit merklicher Geschwindigkeit einsetzt, wurde ein den beiden vorangehenden entsprechender Versuch mit frisch platinierter Anode ausgeführt, an welcher bei kurz dauernder Elektrolyse das Anodenpotential schätzungsweise kaum über 1,1 Volt ansteigen konnte.

Versuch Nr. 8.

Der Elektrolyt war durch freies Alkali 0,8fach normal alkalisch; er enthielt:

vor der Elektrolyse:	nach der Elektrolyse:
0,146 g Hypochloritsauerstoff,	0,143 g Hypochloritsauerstoff,
0,014 g Chloratsauerstoff,	0,014 g Chloratsauerstoff,
keine nachweisbare Menge Chlorid.	höchstens eine Spur Chlorid.

Das Sauerstoffdefizit betrug 0,0002 g. Am Schluss war der Elektrolyt noch 0,58fach alkalisch.

Hieraus ergiebt sich also im Vergleich mit Versuch Nr. 6 und 7, dass die Chloratbildung bei der Elektrolyse einer Hypochloritlösung erst oberhalb derjenigen Werte des anodischen Potentials einsetzt, welche zu Beginn der Elektrolyse einer Normalalkalilösung an frisch platinierter Anode herrschen. Der Versuch schliesst es aber keineswegs aus, dass nach voraufgehender Sauerstoffbeladung und dadurch bedingtem Potentialanstieg auch an einer platinierten Anode in alkalischer Hypochloritlösung Chlorat entstehen kann.

Da Versuch Nr. 1 gezeigt hatte, dass das Potential einer platinierten Anode, welches bei der Elektrolyse einer neutralen Chloridlösung herrscht, durch reichlichen Zusatz von Hypochlorit um 0,15 Volt erniedrigt wird, so schien schliesslich die Frage von Interesse zu sein, ob auch bei diesen niedrigen Potentialen in einer Hypochloritlösung das bei der Elektrolyse auftretende Chlorat seine Entstehung dem Vorgange der anodischen Chloratbildung verdankt.

Elektrolysiert man eine neutrale Hypochloritlösung mit einer ähnlichen Anordnung, wie sie bei den Versuchen Nr. 2 bis 8 benutzt wurde, also mit einem Thondiaphragma, so wird sie unter anodischer Sauerstoffentwicklung alsbald sauer durch unterchlorige Säure. Wir haben hier also im Elektrolyten in hervorragendem Maasse die Bedingungen, unter denen sekundär Chlorat sich bilden kann. Die hier sich ergebenden Verhältnisse sind dann im wesentlichen durch die Eigenart der rein chemischen Chloratbildung bestimmt, welche auch nach Schluss der Elektrolyse in der Anodenlauge noch weiter verläuft, sofern dieselbe dann noch Hypochlorit enthält. Es würde zu weit führen, die hierüber angestellten Versuche im einzelnen mitzuteilen.

Hier interessierte aber gerade die Frage, wie sich die Dinge in einem anfangs neutralen Elektrolyten ohne Thondiaphragma gestalten würden. Es musste also die kathodische Reduktion durch Chromatzusatz zum Elektrolyten eingeschränkt werden. Damit dieses Salz aber im vorliegenden Falle wirksam wurde, bedurfte es einer sehr hohen kathodischen Stromdichte.

Deshalb wurden bei dem folgenden Versuche Nr. 9 als Kathoden Schleifen aus 0,2 mm starkem Platindraht benutzt. Dass die Anode (3×5 qcm) schwarz platiniert war, ist selbstverständlich, da dieser Versuch sich ja an Nr. 1 hinsichtlich der anodischen Spannungsverhältnisse anschliessen sollte.

Als Elektrolyt diente hier eine durch Einleiten von Chlor in Natronlauge hergestellte, möglichst „neutrale" Hypochloritlösung. Eine solche enthält ja etwa gleich viel Moleküle Chlorid und Hypochlorit, also von letzterem viel mehr als der Konzentration entspricht, welche sich bei der Elektrolyse der gleichen Chloridlösung schliesslich als konstanter Hypochloritwert herausbilden würde. Wir werden es also bei der Elektrolyse einer solchen Lösung zunächst nur mit den durch das Hypochlorit gegebenen Vorgängen zu thun haben.

Der Elektrolyt (185 ccm) war durch freies Alkali 0,03fach normal, er bekam einen Zusatz von 0,2 g K_2CrO_4 und enthielt ausserdem:

2,328 g Hypochloritsauerstoff,
0,866 „ Chloratsauerstoff,
7,618 „ Chloridchlor.

Die Stromstärke betrug 1 Amp., die Klemmenspannung 3,82 bis 4,0 Volt; in den Stromkreis waren hinter die Zelle ein Knallgas- und ein Kupfervoltameter geschaltet. Der Verlauf des Versuches war der folgende:

Versuch Nr. 9.

Zeit nach Beginn der Elektrolyse	Reduktion	Sauerstoffentwicklung	Stromausbeute	Gramm Hypochloritsauerstoff	Gramm Chloridchlor
	in % der Stromarbeit			in 100 ccm	
1/4 Std.	3,7	58,6	37,7		
1/2 „	4,0	58,0	38,0	1,200	
1 „	6,2	58,4	35,4		
1 1/4 „				1,112	
2 „	5,6	57,4	37,0	1,028	
2 3/4 „	5,2	55,8	39,0	0,944	4,508
4 3/4 „	4,2	53,5	42,3	0,724	4,697
6 „	3,7	51,0	45,3	0,600	
7 „	3,4	48,6	48,0	0,528	
8 1/4 „	3,2	41,9	54,9	0,452	4,927
9 „	3,3	35,9	60,8	0,432	4,970

Im Kupfervoltameter waren abgeschieden 10,9 g Kupfer = 2,74 g Sauerstoff.

Am Schluss des Versuches enthielt der Elektrolyt:

0,759 g Hypochloritsauerstoff,
3,509 „ Chloratsauerstoff,
8,648 „ Chloridchlor.

Durch die kathodische Reduktion waren folgende Substanzänderungen bewirkt:

— 0,219 g Hypochloritsauerstoff,
+ 0,485 g Chloridchlor.

Durch die anodischen Vorgänge waren also folgende Substanzänderungen bewirkt:

— 1,340 g Hypochloritsauerstoff,
+ 2,743 g Chloratsauerstoff,
+ 0,545 g Chloridchlor.

Der gesamte aktive Sauerstoff des Elektrolyten hatte um 1,074 g zugenommen.

Dieser Versuch zeigt, dass auch in neutraler Hypochloritlösung Chlorat unter gleichzeitiger Entstehung von Chlorid gebildet wird; es dürfte sich auch hier wieder, neben der gewiss vorhandenen, aber, wie wir bald nachweisen werden, jedenfalls nicht erheblichen sekundären Chloratbildung, im wesentlichen um die anodische Chloratbildung handeln.

Ueber die während der Elektrolyse an der Anode herrschende Spannung sagt der Versuch unmittelbar nichts aus, zumal man nicht weiss, wie weit der beobachtete Anstieg der Klemmenspannung auch durch die Veränderungen an der Kathode bedingt sein kann, die aus glattem Platin bestehen müsste. Allein der Umstand,

dass der Verlauf der Sauerstoffentwicklung ganz derjenige ist, welcher auch bei Versuch 1 beobachtet wurde, bürgt dafür, dass auch die Aenderungen der anodischen Spannung hier den dort gefundenen parallel verliefen, dass also bei Versuch 9 anfangs an der Anode ein geringeres Potential herrschte als für die Elektrolyse des in der Lösung vorhandenen Chlorids bei Abwesenheit von Hypochlorit erforderlich gewesen wäre, dass aber zu dem letzteren Werte das Anodenpotential in dem Maasse ansteigt, als das Hypochlorit sich auf den Wert vermindert, der sich herausbilden würde, wenn eine neutrale, reine Chloridlösung von dem in unserem Elektrolyten vorhandenen Chloridgehalt unter gleichen Bedingungen wie dieser elektrolysiert worden wäre.

Wir dürfen daher mit grosser Wahrscheinlichkeit folgern, dass in einer neutralen Hypochloritlösung anodische Chloratbildung stattfindet bei einem Anodenpotential, welcher etwas geringer ist, als es zur Elektrolyse einer Chloridlösung von gleicher Molekularkonzentration erforderlich wäre.

Hieraus darf man schliessen, dass der in den Zersetzungsspannungskurven von Wohlwill und von uns bei einer unter dem Chlorpotential liegenden anodischen Spannung beobachtete Stromdurchgang durch eine Hypochloritlösung, zu einem grossen Teil wenigstens, erfolgt durch die zur Chloratbildung führende Entladung der ClO'-Ionen.

Trotz des bei Versuch Nr. 1 und Nr. 9 bei hoher Hypochloritkonzentration herrschenden niederen Anodenpotentials beobachteten wir einen Verlust von etwa 40 % in der anodischen Sauerstoffentwicklung, den wir oben im wesentlichen der Entladung der bei der anodischen Chloratbildung entstehendan Chlorionen zuschrieben. Man könnte hier einwenden, dass eine Entladung von Chlorionen unterhalb eines Potentials, welches bei der Elektrolyse einer neutralen Chloridlösung beobachtet wird, nicht in erheblichem Maasse stattfinden kann. In der That handelt es sich auch hier um eine Depolarisation der Cl'-Ionen, um eine primäre Bildung von unterchloriger Säure, die, wie wir eingehender noch berichten werden, unter diesen Umständen in reichlichem Umfange stattfindet.

4. Schluss.

Die Ergebnisse der vorstehenden Untersuchung lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen:

1. Elektrolysiert man äquimolekulare Lösungen von Alkalihydrat, -hypochlorit und -chlorid mit wachsender Spannung, so erfolgt der Durchgang einer bestimmten Stromstärke in der Hydratlösung beim niedrigsten, in der Chloridlösung beim höchsten Anodenpotential.

2. Bei zwischenliegenden, für die Elektrolyse von Hypochloriten kennzeichnenden Werten der anodischen Spannung findet Entladung von Cl'-Ionen statt.

3. Im Augenblicke der anodischen Entladung bilden ClO'-Ionen, vermutlich unter Mitwirkung des Wassers, Chloratsauerstoff und Chloridchlor im Sinne der Gleichung:

$$6\,ClO + 3\,H_2O = 2\,HClO_3 + 4\,HCl + 3\,O,$$

während Sauerstoff an der Anode entweicht.

4. Diese anodische Chloratbildung tritt ein, sowohl wenn Lösungen von freier unterchloriger Säure, als auch wenn neutrale oder alkalische Hypochloritlösungen der Elektrolyse unterliegen.

5. Daneben ist, sofern unveränderte ClO'-Ionen mit anodischem Sauerstoff bei Potentialen über $-1{,}1$ Volt zusammentreffen, primäre Chloratbildung möglich, jedenfalls aber nur in geringem Maasse, im Sinne der Gleichung:

$$ClO' + 2\,O = ClO_3.$$

6. Sekundäre Chloratbildung tritt bei der Elektrolyse des Hypochlorits ein, wenn ein nicht zu kleiner Bruchteil des Hypochloritsauerstoffs als freie unterchlorige Säure in einem erheblichen Teile des Elektrolyten bestehen bleiben kann, sie erfolgt also, wenn der Elektrolyt eine Ansäuerung erfahren hat.

Die hierdurch gewonnenen Gesichtspunkte gestatten nun eine sehr einfache und einheitliche Auffassung aller Vorgänge bei der Alkalichloridelektrolyse, mit deren Darlegung wir in einer folgenden Mitteilung vorläufig unsere hierauf bezüglichen Arbeiten abzuschliessen gedenken.

Dresden, im Juli 1902.

(Eingegangen: 28. Juli.)

VERSUCHE ÜBER DIE ELEKTROLYTISCHE OXYDATION DES NAPHTHALINS.

Von *A. Panchaud de Bottens*.

(Mitteilung aus dem Elektrochemischen Laboratorium des eidgen. Polytechnikums.)

Die im folgenden nur kurz beschriebenen Versuche wurden vor zwei Jahren auf Veranlassung von Herrn Professor Lorenz und Herrn Professor Gnehm unternommen, um die elektrolytische Oxydation des Naphthalins zu versuchen.

Die Untersuchungen Habers über die Reduktion des Nitrobenzols, die von Dony-Hénault über die Oxydation der fetten Alkohole hatten gezeigt, dass bei Innehaltung eines bestimmten Kathoden-, resp. Anodenpotentials die Reaktion derart zu leiten sei, dass nur ein einziges Reaktionsprodukt entstehen könne. Die Körper der vorigen ins Auge gefassten Körperklassen: Nitrokörper, Alkohole sind Substanzen, die einer Reduktion, resp. Oxydation in verschiedenem Grade fähig sind, wobei Oxydation, resp. Reduktion an einer und derselben Gruppe stattfinden.

$$C_6 H_5 NO_2 \rightarrow C_6 H_5 NHOH \rightarrow C_6 H_5 NH_2$$

$$CH_3 CH_2 OH \rightarrow CH_3 C\langle^{H}_{O} \rightarrow CH_3 C\langle^{O}_{OH}$$

Der uns hier jedoch beschäftigende Körper, das Naphthalin, ist ebenfalls einer Oxydation in verschiedenem Grade fähig, jedoch sind hier die Oxydationen prinzipiell voneinander verschieden.

In einem Falle der Oxydation des Naphthalins zu Naphthochinon und Dinaphtyl wird Wasserstoff wegoxydiert. Im anderen Falle der Oxydation des Naphthalins zu Phthalsäure und Phthalonsäure findet Ringsprengung statt, die in einer Oxydation von Kohlenstoff zu Kohlensäure besteht.

Um nun einige Anhaltspunkte für die zweckmässige Durchführung einer Oxydation des Naphthalins zu gewinnen, begannen wir zu untersuchen, ob die Zersetzungsspannung des Elektrolyten (Schwefelsäure, Essigsäure) vor und nach Zusatz unseres Depolarisators einen Aufschluss über den Grad der Angreifbarkeit geben würde. Allein es muss hervorgehoben werden, dass die Abweichungen der Zersetzungskurven, resp. der gefundenen Zersetzungspunkte so gross waren, dass eine Wahrnehmung einer durch den Zusatz des Depolarisators hervorgerufene Erniedrigung des Zersetzungspunktes unmöglich war.

Die Versuche wurden bei derjenigen Temperatur ausgeführt, die nachher bei den praktischen Versuchen innegehalten wurde. Auffallend bei diesen Zersetzungskurven ist, dass unmittelbar hinter dem Zersetzungspunkt die Kurve rückläufig wird, was in dem plötzlichen Auftreten von sehr grossen Uebergangswiderständen seinen Grund hat.

Die Aussichtslosigkeit, auf diesem Wege irgend welchen Aufschluss über die Möglichkeit einer Oxydation zu erhalten, veranlasste uns, direkt an das Problem der praktischen Durchführung der elektrolytischen Oxydation des Naphthalins heranzutreten.

Als Lösungsmittel für das Naphthalin kam Aceton, Eisessig, Schwefelsäure in Betracht. Seine Lösungen in Nichtleitern wurden stets mit Schwefelsäure leitend gemacht.

Als Elektroden verwendete ich Platin- wie auch Bleiplatten; für die Versuche, die bei niedriger Temperatur ausgeführt werden mussten, verwendete ich Bleischlangen, die von kaltem Wasser durchflossen waren. Vor der Oxydation wurden die Bleielektroden elektrolytisch oxydiert, ein Prozess, der mit dem Ueberziehen der *Pb*-Oberfläche mit $Pb O_2$ auch eine Reinigung der Oberfläche von fremden Metallen, wie Zinn, Eisen bezwecken sollte.

Folgende Versuchsreihen wurden ausgeführt: Oxydation des Naphthalins in:

- Aceton-Lösung in der Kälte an *Pt*- und *Pb*-Elektroden;
- Aceton-Lösung in der Wärme an *Pt*- und *Pb*-Elektroden;
- Eisessig in der Wärme an *Pt*-Elektroden;
- Eisessig und Natriumacetat in der Wärme an *Pt*-Elektroden;
- Eisessig und Schwefelsäure in der Wärme an *Pt*-Elektroden;
- Oxydation der freien α-Naphthalinmonosulfosäure;
- Oxydation ihres Natriumsalzes;
- „ der freien β-Säure;
- „ der freien 1-2-4-Amidonaphtholmonosulfosäure. (M. Böniger.)

Elektrolyse in Acetonlösung.

a) Versuche mit *Pt*-Anoden.

Anodenflüssigkeit:

20,0 Naphthalin,
130,0 Aceton,
50,0 H_2SO_4 (maximal) 1,233 spez. Gewicht.

Kathodenflüssigkeit:

Maximale H_2SO_4, Aceton zu gleichen Teilen.

2,5 Amp. während 2 Stunden, *Pt*-Elektrode, Diaphragma; innen Kathoden-, aussen Anodenraum. Temperatur nicht über 35° C.

Die Flüssigkeit wurde mit Wasser versetzt, worauf ein rotbraunes Oel sich abschied, das nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser zu einem Krystallbrei erstarrte. Ein Teil davon wurde der Dampfdestillation unterworfen: Naphthalin und ein gelber Körper gehen über: α-Naphthochinon. Die Trennung der beiden Körper gelingt durch Verdunstenlassen des Naphthalins an der Luft meist nicht, weil dieses gewöhnlich in sehr grossem Ueberschusse vorhanden ist. Auch Umkrystallisieren führt zu keinem befriedigenden Ende.

Eine Trennung der Körper ist auf folgender Basis möglich. Man führt das α-Naphthochinon mittels Hydroxylamin in das Oxim über, versetzt mit Wasser, worauf man das Gemisch des Oxims mit Naphthalin erhält, filtriert, trocknet und behandelt nun dieses mit Schwefelkohlenstoff. Naphthalin geht in Lösung. Das Zurückbleibende wird aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält dann das Oxim des α-Naphthochinons vom Schmelzpunkt 190° C.

Ein zweiter Teil des Oels wurde in Benzol aufgenommen, die braune Lösung mit Tierkohle gekocht und im Exsiccator verdunstet; man erhält dicke, dunkelrote Krystalle, die durch eine Schmiere verunreinigt sind. Behandlung der Krystalle wie vorhin: α-Naphthochinon.

Ein dritter Teil wurde in Chloroform aufgenommen, die Lösung mit Petroläther gefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert, in Toluol aufgenommen und wiederum mit Petroläther gefällt. Dieser Körper, der wiederholt derselben Operation unterworfen wurde, der aus keinem Lösungsmittel krystallisierte, wohl aber harzglänzende Ueberzüge bildete, gelegentlich auch nach seiner mehrmaligen Fällung aus der Toluollösung mit Petroläther auf dem Filter zu einem Harz zerfloss, zeigte einen Zersetzungspunkt von 174 bis 184°. Einen Schmelzpunkt habe ich unterhalb 300° nicht beobachtet.

b) Versuche mit Bleielektroden.

Elektrolyt wie oben.

Diaphragma: aussen Anodenraum, der von aussen mit Eis gekühlt wird. Kühlung des Kathodenraumes durch ein von Wasser durchflossenes Cylinderrohr.

Resultat: α-Naphthochinon und der schon vorhin genannte braune Körper.

Reduktionsversuche an diesem braunen Körper mit Phosphor und Jodwasserstoff geben ein negatives Resultat.

Phthalsäure konnte ich nicht nachweisen.

Die Oxydation der β-Naphthalinsulfosäure ergab kein fassbares Produkt. Die Reaktion war lediglich „Wasser"-Zersetzung.

Versuche, die bei 100 und bei 140° gemacht wurden, zeigen, dass bei diesen Temperaturen Verkohlung eintritt.

Oxydation des α-naphthalinmonosulfosauren Natriums.

Gesättigte Lösung: Platinelektroden 6 bis 7 Amp., Temperatur 80°, 6 Stunden Kathodenflüssigkeit: Na_2SO_4.

Rotfärbung: Der Elektrolyt wird mit Aether erschöpft. Starke Fluorescenz. Die Lösung wird mit Tierkohle entfärbt, getrocknet und der Aether verdunstet. Es hinterbleiben Kryställchen, die sowohl durch ihren Schmelzpunkt wie auch durch den ihres Sublimationsproduktes, des Anhydrids, als Phthalsäure identifiziert werden.

Eine Abscheidung der Phthalsäure konnte ich auch in der Weise bewerkstelligen, dass ich den Elektrolyten mit Bleiacetat versetzte. Das Bleisalz der Phthalsäure scheidet sich als in Wasser unlöslicher Niederschlag ab. Es kann von mitausgefallenem Bleisulfat durch Behandlung mit kalter verdünnter Salpetersäure getrennt werden. Die salpetersaure Bleilösung giebt beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff, Phthalsäure, die der Lösung mit Aether entzogen wird.

Oxydation des Naphthalins in Eisessig-Schwefelsäure.

Anodenflüssigkeit.

Eisessig	130 ccm,
H_2O	35 „

Naphthalin	5,0 ccm,
Na_2SO_4	40,0 g,
H_2SO_4	20,0 ccm,
Naphthalin	10,0 „
Eisessig	150,0 „
H_2SO_4	35,0 „
H_2O	10,0 „

Diaphragma, Stromstärke: 2 Amp., Kathodenflüssigkeit: Eisessig, maximale H_2SO_4 zu gleichen Teilen. Platinelektroden. Temperatur 85°. Es findet teilweise Verkohlung statt. Im Rückstand befindet sich Phthalsäure, die durch Auskochen mit Benzol in reinem Zustand abgeschieden wird.

In jüngster Zeit vorgenommene Versuche unter Anwendung von Monohydrat als Elektrolyt ergaben mittels Aether Spuren eines Körpers, der nur durch die Fluoresceïn-Reaktion als Phthalsäure erkannt wurde.

Phthalsäure wurde ebenfalls nachgewiesen bei der Oxydation der 1-2-4-Amidonaphtholsulfosäure. (Aus β-Naphthol, nitrosiert, mit Bisulfitlösung von 40° Bé. erwärmt.)

Zusammenstellung.

Elektrolytische Oxydationsversuche am Naphthalin haben folgendes ergeben. Es wurde in fassbarer Menge gefunden: α-Naphthochinon, Phthalsäure; Hauptprodukt: ein brauner Körper, den ich bis heute noch nicht identifizieren konnte.

Naphthochinon entsteht nur in der Kälte, in Aceton-H_2SO_4-Elektrolyt; die Menge des Produktes ist äusserst gering, da durch die weitere Oxydation sofort Veränderung des α-Naphthochinons eintritt.

Phthalsäure entsteht in der Kälte wie in der Wärme bei Oxydation des Naphthalins in Form seiner α-Monosulfosäure (freie Säure und *Na*-Salz). Amidonaphtholsulfosäure (1-2-4); in der Hitze bei Oxydation des Naphthalins in Eisessig-H_2SO_4. Die Ausbeute ist ebenfalls sehr klein. Hauptreaktion ist: H_2SO_4-Zersetzung.

Weitere Oxydationsversuche sollen ausgeführt werden unter Verwendung von Katalysatoren: $MnSO_4$; $KClO_3$.

(Eingegangen: 10. August.)

IX. Hauptversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft

am 9. und 10. Mai 1902 zu Würzburg.

Vorträge.

Vierte Sitzung am Sonnabend, den 10. Mai, nachmittags.

(Fortsetzung und Schluss.)

Herr Dr. **E. Jordis**-Erlangen:

Vortragender zeigt zuerst sein elektrisches Lämpchen vor, mit welchem er die Skala seiner Wage beleuchtet[1]), und die von ihm seit lange verwendeten Glasschalen[2]), welche, bis auf einen, das Ueberkriechen hindernden 1 bis 2 cm breiten Randstreifen, mit dem Sandstrahlgebläse mattiert sind; dieselben haben sich gut bewährt, wenn es gilt, schwer krystallisierende Lösungen zu verarbeiten, welche darin sehr häufig spontan Krystalle ansetzten. Die Verwendung der Mattierung ist eine Uebertragung der bekannten Thatsache, dass das Reiben mit Glasstäben in solchen Fällen günstig wirkt und die Krystalle zuerst am Strich anschiessen. Darauf erklärt er eine:

1) Zeitschr. f. angew. Chem. **14**, 516, 1901.

2) Die Elektrolyse wässeriger Metallsalzlösungen, Wilhelm Knapp, Halle a. S. 1901, S. 76.

QUECKSILBERWANNE FÜR VORLESUNGSZWECKE.

Zur Demonstration der Dampfdrucke von Lösungsmitteln und Lösungen muss man eine Anzahl Barometer-Rohre nebeneinander in Quecksilber aufstellen. Mit den üblichen Wannen aus Porzellan ist das recht umständlich und erfordert sehr viel Quecksilber. Daher habe ich mir eine bequeme Apparatur konstruiert, mit der man ohne weitere Stative oder Klemmen zehn Rohre dicht nebeneinander aufstellen kann und doch nicht mehr als etwa 12 kg Quecksilber benötigt.

Dieselbe besteht aus einer kleinen Wanne, in der man die Rohre beschickt, und einer davor angebrachten Rinne, in welcher sie dann zur Aufstellung kommen Beide Teile sind in einen massiven Holzklotz[1]) eingearbeitet, der seinerseits auf einem Grundbrette befestigt ist; hierdurch erlangt der Apparat eine grosse Stabilität. Zweckmässig stellt man ihn natürlich in eine entsprechend grosse Pappschachtel, in der sich verspritztes Quecksilber sammelt. In den etwa

Fig. 192.

30 cm langen, 20 cm breiten und 10 cm hohen Klotz wird an der einen Längsseite in passendem Abstand vom Rande eine 3 cm breite und etwa 2 cm tiefe Rinne *R* (Fig. 192) eingemeisselt; hinter dieser am rechten Ende[2]) liegt die etwa 6 cm tiefe Wanne *W*, deren Wände sich gegen den Boden zu abböschen, um tote Räume zu vermeiden (vergl. Schnitt a—b); links an die Wanne *W* schliesst sich eine schmale ansteigende Rinne *e* welche etwa $1\,^1/_2$ cm über dem Boden von *W* endet. Nachdem nun *W* mit Quecksilber gefüllt wurde, welches dabei *R* überflutet, kehrt man ein gefülltes Barometer-Rohr von 1 cm Durchmesser in *W* um, legt es auf die schiefe Ebene *e*, und kann nun aufs bequemste die mit Flüssigkeit gefüllten Fläschchen *F* einführen, weil das Ende des Barometer-Rohres sich in passender Höhe über dem Boden von *W* befindet. In der geneigten Lage lässt man das Fläschchen, den Stopfen nach unten, aufsteigen, indem man durch Drehen des Rohres und sanftes Klopfen nachhilft, und stellt erst langsam aufrecht, wenn es ziemlich oben angekommen ist. Die Fläschchen öffnen sich dann meistens gut, und die Flüssigkeit tritt vollkommen aus, ohne Abscheidung gelöster Substanz. Die schlank gestalteten, ziemlich langen Fläschchen fassen etwa 1 ccm und funktionieren besser als die üblichen Formen. Das fertige Rohr hebt man über die schiefe Ebene bei *R* in die Rinne hinauf. Dort wird es in einen Ausschnitt der Leiste *L* gestellt, welcher durch eine kleine Sperrfeder *S* verschlossen wird. Die Leiste *L* wird von zwei (nicht gezeichneten) Säulen getragen, die auf kräftige Stifte im Klotz unten aufgesteckt werden; auch die Leiste ist nur auf Zapfen am oberen Ende dieser Säulen aufgesteckt, so dass der Apparat, nach der Benutzung auseinander genommen, wenig Raum beansprucht. Von den zehn Barometer-Rohren sind acht 80 cm lang, eins 50 und eins 100 cm, letztere zwei, um die Unabhängigkeit des Dampfdruckes von der Grösse des Dampfraumes zu zeigen, ohne eine tiefe Wanne zum Einsenken des Rohres benutzen zu müssen. Ich zeige nebeneinander 1. Vacuum, 2. Wasser, 3. Benzol, 4. Chloroform, 5. Aether (individueller Dampfdruck von Flüssigkeiten), 6. eine $^2/_1$ n. ätherische Benzoesäurelösung (Lüpke), 7. desgl. $^1/_1$ n., 8., 9. und 10. desgl. $^1/_2$ n.

Den Apparat führt die Firma Dr. Bender & Dr. Hobein in München aus, welche auch die früheren liefert.

1) Ein aus einzelnen Stücken zusammengeleimtes Modell bewährte sich nicht, weil Risse entstanden, in die viel Quecksilber einlief.

2) Für „Linkser" umgekehrt.

Der weitere Apparat ist:

EIN NEUER DIALYSATOR.

Um reine kolloïdale Kieselsäure durch Dialyse zu gewinnen, musste ich aus später mitgeteilten Gründen Glas und keramische Produkte vermeiden. Daher versuchte ich die bekannten Pergamentschläuche, in denen ja ein Dialysat nur mit Wasser in Berührung kommt. Indessen diese Schläuche sind äusserst undicht! Füllt man Flüssigkeit ein, so rinnt sie an Dutzenden von Stellen in mehr oder weniger grossen Tropfen aus. Das Abdichten ist ebenso mühsam als zeitraubend und doch nicht ganz zuverlässig. Am besten erreicht man es mit einer Mischung von gleichen Teilen käuflichem Kollodium und konzentrierter alkoholischer Schellacklösung (1 : 1), die man mit Alkohol und Aether passend verdünnt und auf die am wassergefüllten Schlauch angemerkten Stellen nach dem Trocknen auftupft. Kollodium allein blättert ab, und Schellack allein ist zu spröde und pulverig. Die Schläuche sollte man nicht aufhängen. Ich habe sie, lose zugebunden, in ein grosses, flaches, ausparaffiniertes Weissblechgefäss (80 × 60 × 30 cm) auf einen Rost aus Glasstäben, 3 cm über dem Boden, gelegt. Die Enden der Schläuche sind an zwei oberhalb des Flüssigkeitsniveaus angebrachte Stäbe angebunden; man kann jederzeit leicht Proben entnehmen. Ein Zuflussrohr im Niveau und ein vom Boden ausgehender Ueberlauf gestatten, im fliessenden (destillierten) Wasser zu arbeiten.

Die umständliche Handhabung, besonders der undichten Schläuche, veranlasste mich, in diesen nur Gelée zu dialysieren und für Flüssigkeiten einen filterpressenähnlichen Apparat zu ersinnen.

Am einfachsten würde man zwei Gefässe mit breitem Rande in Form flacher Porzellanschalen aus Pergament aufeinander legen und zwischen Ringe einklemmen. Ich vermochte aber noch keine Firma zu finden, die solche Formen herstellen konnte; vielleicht erfahre ich auf diesem Wege etwas.

Ich nahm daher Hartparaffin, das ja als chemisch inaktiv gelten kann, musste ihm aber natürlich grössere Haltbarbeit zu geben suchen. Dies geschah so, dass ich Holzringe *r* (Fig. 193), von 3 cm Breite, 15 cm innerem Durchmesser und 2 bis 3 cm Dicke nacheinander mit verdünnter Salzsäure, verdünnter Lauge, wieder verdünnter Säure und endlich Wasser auskochte und trocknete; lufttrocken kamen sie in ein ringförmiges Blechgefäss, worin sie auf dem Sandbade in Hartparaffin gesotten wurden, bis keine Blasen mehr entwichen. Beim Erkalten zieht sich fast alles Paraffin ins Holz. Daher legt man noch einmal kurze Zeit in eben geschmolzenes Paraffin hinein; dann bleibt eine glänzende Schicht nach dem Abkühlen auf dem Holze stehen, welche mit einem Glasstabe völlig geglättet wird. Die Ringe haben zwei Bohrungen *a* und *b* von je 1 cm Durchmesser. Nun bespannt man eine Anzahl *n* Ringe beiderseits mit nassem Pergamentpapier, zu welchem Zwecke

Fig. 193.

eine kleine Rinne auf dem Rande für den Bindfaden eingeschnitten ist. Diese *n* Ringe giebt man zwischen $(n + 1)$ unbespannte, indem je ein 3 mm dicker Ring aus Gummi dazwischen gelegt wird, spannt mittels Flügelschrauben zwischen zwei Eisenringe *p* ein und lässt trocknen. Danach füllt man den am Ende befindlichen, mit Pergament bespannten Ring mit Wasser und prüft seine äussere Seite auf Undichtigkeiten. Solche finden sich in gutem Pergamentpapier sehr selten. Die betreffenden Stellen werden markiert; indem man nun jeden Ring einmal ans Ende der Reihe setzt, kann man nach und nach sämtliche Dialysatorflächen prüfen, wenn man es nicht vorzieht, eine kleinere Fassung für einen einzelnen Ring zu verwenden, welche schneller fördert. Auf die markierten Stellen giebt man nach dem Trocknen ein wenig gewöhnliches Hühnereiweiss[1]) und koaguliert es

1) Nach Ratschlägen von Herrn Prof. Paal.

vorsichtig über einer kleinen Flamme. Schliesslich setzt man vor die Eisenringe eine runde Holzscheibe, darauf eine Gummischeibe, dann einen leeren Ring, abwechselnd mit einem bespannten unter Zwischenlage von Gummiringen, und zieht die Spannschrauben fest an. Das System ist dann vollkommen dicht. Aus einer vorgelegten, hochgestellten 10 Liter-Flasche lässt man durch eine den Zufluss regelnde Kapillare destilliertes Wasser in der gezeichneten Weise durch die Wasserkammern *W* strömen, welche die Dialysierräume *D* einschliessen, und erzielt so eine sehr schnelle Dialyse, wenn man die 10 Liter auf 12 Stunden Ausflusszeit einstellt. Die in der Zeichnung fortgelassenen Oeffnungen *a*, *b* an den Kammern *D* sind mit Korkstopfen zu verschliessen. Bei Inbetriebsetzung muss man in *D* und *W* die **abgemessene** berechnete Flüssigkeitsmenge einfüllen, weil sonst wegen der Dehnbarkeit der Membranen keine gleichmässige Füllung erzielt wird, bezw. beim Füllen einer weiteren Kammer die Lösung aus schon gefüllten zum Teil herausgedrückt werden würde. Bei 3 cm Dicke fassen die Ringe je rund $^1/_2$ Liter Flüssigkeit.

Der Apparat wird auf ein 20 cm breites Brett von passender Länge gestellt, auf welches zwei Leisten aufgenagelt sind, deren Innenkante entsprechend weggehobelt wurde. Er hat den grossen Vorzug, vollkommen abgeschlossen zu sein und doch jederzeit Probenahmen zu gestatten. Die Zahl der Kammern und die Grösse der Ringe kann natürlich beliebig sein; auch ist es möglich, in einem grösseren System durch Einlage von Gummischeiben, wie sie an den Enden benutzt werden, kleinere Gruppen abzusondern und so verschiedene Arten Kolloïde oder Proben verschiedener Reinheit — in Richtung des Wasserstromes! — hintereinander im selben Apparat zu haben.

Auch diese Konstruktion fertigen Dr. Bender & Dr. Hobein in München.

Diesem Apparate verdanke ich sehr merkwürdige Resultate bei meiner Arbeit:

ÜBER KIESELSÄURE, ALKALI- UND ERDALKALI-SILIKATE.

(Nach Versuchen von Herrn E. H. Kanter.)

Ein systematisches Studium der Siliciumverbindungen ist sehr wünschenswert, sowohl aus wissenschaftlichen Gesichtspunkten wegen der Stellung des Siliciums im periodischen System, als auch wegen der technischen Bedeutung vieler seiner Salze. Diese Stellung im System der Elemente kennzeichnet es zwar als nächsten Verwandten des Kohlenstoffes, doch bleibt diese Beziehung eine mehr äusserliche, wenn man die Eigenschaften der Siliciumverbindungen schärfer prüft; dann stellt sich ein ausgeprägter Gegensatz zum Kohlenstoff heraus, der für grosse Klassen, namentlich der Silikate, weit engere Beziehungen zu den Gliedern benachbarter Gruppen, dem Bor und Stickstoff, dem Aluminium und Phosphor, erkennen lässt. Während nämlich für die Chemie des Kohlenstoffes der Reichtum, die Beständigkeit und hohe Polymerisierbarkeit der Wasserstoffverbindungen das Kennzeichen bildet, dagegen nur eine Säure bekannt ist von flüchtiger und unbeständiger Art, sind die Siliciumwasserstoffe nur bis Si_2H_6 bekannt und sehr unbeständig, und die Mannigfaltigkeit und Polymerisierbarkeit kommt hier durchaus den äusserst beständigen Säuren zu. Hierdurch erhält man zwei getrennte Gruppen von Siliciumverbindungen, deren eine mit der organischen Chemie, d. h. derjenigen der Nichtelektrolyte, deren andere mit der der Elektrolyte in enger Beziehung steht. Daher kann man sich beim Studium der Siliciumverbindungen an diese beiden so gut bearbeiteten Gebiete anschliessen und die auf ihnen gewonnenen Anschauungen und Methoden mit bestem Erfolge herübernehmen.

Dabei steht man einer äusserst umfangreichen Litteratur gegenüber, welche ich folgendermaassen einteilen und kennzeichnen möchte:

1. Organische Siliciumverbindungen, dargestellt im Bestreben, eine der organischen Chemie entsprechende Siliciumchemie zu begründen. Dabei wurde aber vorerst nur der Ersatz von Wasserstoffatomen in Silicium-Wasserstoffen oder -Hydroxyden durch organische Radikale erreicht, was an sich nichts Ungewöhnliches ist. Erst der Ersatz durch Silicium-Wasserstoffreste würde die Analogie vollenden. Indessen sind die erhaltenen Verbindungen hochinteressant und sehr wichtig zur Aufklärung konstitutiver Fragen. Planmässige Ergänzung und Durcharbeitung ist notwendig.

2. Ultramarin: Abgesondertes, wissenschaftlich noch ungeklärtes Gebiet mit zahlreichen wertvollen Beobachtungen; erst nach eingehendem Studium der Silicium-Schwefelverbindungen ist eine Aufklärung möglich.

3. Abkömmlinge der Fluorsilicium-Wasserstoffsäure: Gut bearbeitetes Spezialgebiet, durch physikalisch-chemische Messungen zu ergänzen.

4. Metallurgie = spezielle Chemie des metallischen Siliciums, in neuerer Zeit wieder mehr in Angriff genommen.

5. Chemie der Silikate:

a) Wissenschaftliche Arbeiten: Zerstreut, teils zufällige Untersuchungen nebenbei ausgeführt bei anderen Arbeiten, teils Spezialabhandlungen, z. B. über Glas.

b) Technische Arbeiten: Unübersehbare Menge, von allerlei Gesichtspunkten und zu den verschiedensten Zwecken unternommen; durchaus Spezialarbeiten mit ausgesprochenem Hang zur Aufstellung von Spezialtheorieen; infolge mangelnder Litteraturkenntnisse zahlreiche Wiederholungen und Neuentdeckungen; reiche und wichtige Fundgrube für Einzelthatsachen und Beobachtungen. Hauptgebiete: keramische, Thon-, Glas-, Cement-Industrie, Schlackenkunde.

6. Mineralogie: Sehr wichtig zum Vergleich künstlicher und natürlicher Silikate und deren Zersetzung; die Konstitutionsformeln sind mit Vorsicht zu gebrauchen, zumal sie vielfach nur als Rechenformeln aufgestellt sind.

Die Fülle dieser Litteratur wirkt wegen der fehlenden Systematik verwirrend. Die Aufstellung einer solchen ist auch zur Zeit noch nicht möglich, da kaum ein Gebiet vorliegt, auf dem sich nicht direkt widersprechende oder doch unvereinbare Angaben über an sich unzweideutige Beobachtungen vorfinden. Daher muss zuerst eine genaue Nachprüfung, besonders der Reaktionsbedingungen, erfolgen.

Eine derartige zielbewusste Bearbeitung muss natürlich von den allereinfachsten Verbindungen ausgehen. Dabei zeigt sich nun die merkwürdige Thatsache, dass gerade diese am allerwenigsten studiert, ja zum grossen Teil noch gar nicht dargestellt worden sind, während über die kompliziertesten oder deren Gemenge Dutzende von Abhandlungen vorliegen. Die gleiche Erscheinung bemerkt man auf zahlreichen anorganischen Gebieten als notwendige Folge einer nicht systematischen Bearbeitung.

Ich habe nun in erster Linie das Studium der Kieselsäure, der Alkali- und Erdalkali-Silikate in Angriff genommen; die experimentelle Bearbeitung führte Herr E. H. Kanter[1]) aus.

Die Kieselsäure selbst ist Gegenstand vieler Untersuchungen seit über 100 Jahren gewesen; trotzdem birgt ihr Verhalten noch viele Rätsel. Sie kommt in drei Formen vor:

1. der festen mit drei Modifikationen: Quarz, Tridymit, Opal;

2. der gallertigen mit veränderlichem, unbestimmtem Wassergehalt;

3. der sogen. kolloïdalen, flüssigen.

Für alle wird ein mehr oder weniger polymerer Zustand angenommen, entsprechend der Pyroform: $R_3 \equiv Si-(O \cdot SiR_2)_n - O - Si \equiv R_3$ [2]). Für das Molekulargewicht werden Beträge bis zu 49000 angenommen, was also 320 Molekeln für die Anhydridform $(SiO_2)_n$ und 630 für die hydratische $Si_n \cdot O_{n-1} \cdot (OH)_{2n+2}$ als obere Grenze bedingen würde. Hochpolymere Säuren nimmt die Mineralogie an, möglich sind dieselben bei gewissen Alkalisilikaten; mindestens Disilikate $Si_2O_5R_2$ oder ähnliche bestehen wahrscheinlich in wässeriger Lösung, doch sind auch Orthosilikate bekannt, z. B. Olivin Mg_2SiO_4, Phenakit Be_2SiO_4, Dioptas Cu_2SiO_4. Welche der zwischen SiO_4R_4 und $(SiO_2)_nR_m$ denkbaren zahllosen Formeln im einzelnen Fall zutreffen, ist noch vollkommen unentschieden.

Auf alle Fälle durfte man annehmen, dass in der flüssigen kolloïdalen Säure oder in den Gallerten die „kürzeste SiO_2-Kette“ vorliegen würde, so dass man daraus auch sicher die einfachsten Salze erhalten konnte. Zur Gewinnung dieser Säure wurde zuerst reines Natriumsilikat hergestellt. Dabei diente Wasserglas nur zur Bereitung reiner, fester Kieselsäure, die dann im Verhältnis 1 SiO_2 : 2 $NaOH$ gelöst wurde. Wenn man gleich Wasserglas zerlegt, so hat man keine genau umschriebenen Versuchsbedingungen, da es vermutlich ein Gemenge verschiedener, sicher aber ein Salz hoher Pyrosäuren ist.

Die Versuche, aus den mit hinreichenden Mengen Salzsäure versetzten verdünnten Natrium-

1) Dissertation, Erlangen 1902.

2) R = einwertiges Radikal.

silikatlösungen die kolloïdale Säure zu erhalten, ergaben nun das sehr unerwartete Resultat, dass eine solche kolloïdale Form gar nicht besteht.

Graham[1]), ihr Entdecker giebt an, dass man durch Dialyse in sechs bis acht Tagen aus der umgesetzten Lösung die reine Kieselsäurelösung erhalte, die sich bis zu 16 % an SiO_2 durch Einkochen konzentrieren lasse; an der Luft oder durch einige Blasen Kohlensäure koaguliert sie. Andere Forscher konnten nur geringere Konzentrationen erhalten; bei einigen gelang die Koagulation mit wenig Ammoniak, nicht aber mit CO_2; ähnliche Widersprüche finden sich vielfach.

Es stellte sich nun heraus, dass die Herstellung reiner Lösungen eine sehr schwierige Sache ist. Nach acht bis zehn Tagen ist zwar Chlor aus dem Dialysator verschwunden, keineswegs aber das Natron, das durch die Flammenfärbung sofort erkannt wird. Erst nach drei bis vier Wochen beginnt diese zu verschwinden, und erst nach sechs Wochen bei täglichem Wechsel des Wassers liegt eine ungefähr reine Lösung vor. Die Umsetzung liefert also ein alkalihaltiges Produkt und die Gleichung: $Na_2SiO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2SiO_3$ ist falsch. Die reine Lösung zeigt nun folgende Eigenschaften: sie ist scheinbar unbegrenzt haltbar, koaguliert weder durch CO_2 oder Säuren, noch durch Ammoniak oder Alkalien, kann aber nicht über $1^1/_2$ % SiO_2 [2]) durch Kochen konzentriert werden, da sie hier plötzlich und schnell gerinnt. Setzt man aber zu 100 ccm der etwa $1^1/_2$ prozentigen Lösung nur 1 Tropfen Alkali oder Salzsäure, so kann man auf etwa 4 % und proportional dem Zusatz höher konzentrieren. Aehnliches hat bisher nur Grimmaux[3]) beobachtet, der durch Kochen des Esters $Si(OCH_3)_4$ eine chlor- und natronfreie Lösung gewann, die nicht über 2,8 % konzentrierbar war und mit Kohlensäure auch nicht koagulierte. Zur Kontrolle seiner Angaben wurde $Si(OC_2H_5)_4$ durch Kochen mit reinem Wasser verseift; als man auch nach Verschwinden jedes Alkoholgeruches weiter kochte, koagulierte die noch nicht einprozentige Lösung plötzlich; das Filtrat enthielt nur 0,1 % SiO_2. Als es zur Bestimmung der Leitfähigkeit mit platinierten Elektroden in Berührung stand, sank der Widerstand schnell, und die Elektroden rochen intensiv nach Aldehyd; beim Glühen färbte sich der Trockenrückstand des Filtrates vorübergehend relativ stark, die Gallerte schwach bräunlich, so dass also auch hier keine reine, sondern eine alkoholhaltige oder organisch saure Lösung vorlag.

Dialysiert man Lösungen mit etwa $1^1/_2$ % SiO_2 sechs Wochen, so fällt eine feine Gallerte aus, die in der Flüssigkeit gar nicht sichtbar ist, sie nur etwas opalisierend macht, aber auf dem Filter zurückbleibt; die Filtration geht sehr langsam, und das Filtrat enthält kaum 0,05 % an SiO_2. Doch sind darin stets die Verunreinigungen angereichert, so dass man auf $^1/_2$ bis $1^1/_2$ %, je nach der Menge derselben, konzentrieren kann. Die Gallerten sind beträchtlich reiner! Kocht man sie wiederholt mit viel Wasser aus, so schlämmen sie sich darin auf, so dass eine Lösung vorgetäuscht wird, bleiben aber auf dem Filter zurück; die Filtrate enthalten nicht über 0,05 % SiO_2 und scheinen mit der Zahl der Abkochungen zunehmend weniger konzentrierbar zu sein. Alle Angaben gelten nur für Produkte, die unter Ausschluss von Glas und Laboratoriumsdämpfen in täglich gewechseltem destillierten Wasser mindestens sechs Wochen dialysiert worden sind; sie stellen nur obere Grenzzahlen vor.

Um schnell reine Kieselsäure zu erhalten, koaguliert man daher 5 % SiO_2 enthaltende reine Natriumsilikat-Lösungen, die mit der berechneten Menge Salzsäure versetzt wurden, in der Wärme, dekantiert mehrmals, dialysiert die Gallerte acht bis zehn Tage lang in Schläuchen bei täglich zweimal gewechseltem Wasser, filtriert und kocht drei- bis viermal mit viel Wasser aus.

Aus diesen und vielen anderen Versuchen ergiebt sich zweifellos, dass eine Lösung von Kieselsäure um so viel weniger konzentriert werden kann, je reiner sie ist. Fügt man aber nur geringe Mengen Alkali oder Säure oder auch organische Körper hinzu, so kann man die

1) Ann. **121**, 36.

2) Eine im vorher beschriebenen Apparat in fliessendem, destilliertem Wasser acht Wochen dialysierte, noch reinere Lösung nicht über 0,6 %; diese Lösung gerinnt dabei nicht, sondern scheidet Kieselsäure in Platten aus; der Trockenrückstand enthält organische Stoffe, stammend von Algen, die in Erlangen ohne komplizierte Apparatur nicht ganz ferngehalten werden können.

3) Comptes rendus **98**, 1485.

Konzentration auffallend weit treiben. Was bisher als kolloïdale Lösung galt, enthielt gar keine reine Kieselsäure, sondern zumeist ein Alkalisalz, seltener eine salzsaure oder organische Verbindung (Grimaux). Daher konnten diese Lösungen auch von CO_2, bezw. Ammoniak gefällt werden. Man kann sie leicht künstlich erhalten, indem man reine Kieselsäurelösungen oder Gallerten mit geringen Mengen Alkali, Säure und dergl. kocht. Die Widersprüche der Forscher sind nun auch erklärt. Je nach der zufälligen Dauer der Dialyse mussten mehr oder weniger reine Produkte [1]) entstehen, die sich entsprechend mehr oder weniger weit konzentrieren liessen. Besonders störend musste früher — die Arbeiten gehen von 1850 bis 1865 — die Abgabe von Alkali aus dem Glase sein, durch welche bei langem Kochen — über 16 Stunden — Gallerte in Lösung ging [2]), was in Jenaer Glaskolben nicht geschieht; zudem waren jene Gallerten kaum rein.

Aus allem ziehe ich folgende Schlüsse:

1. Reine Kieselsäure ist sehr schwer löslich, höchstens 1 Mol in 100 Litern;

2. die kolloïdale Form der Kieselsäure besteht nicht;

3. was man dafür angesehen hat, sind hochsaure Alkaliverbindungen oder Säuresalze des Siliciumhydroxydes.

Da nun die kolloïdale Kieselsäure das erste Beispiel der heute in grosser Zahl bekannten kolloïdalen Lösungen [3]) ist, unter denen sich zahlreiche Hydroxyde finden, so ist die Frage erlaubt, ob diese Lösungen nicht auch ähnliche Verbindungen und gar keine reinen Stoffe enthalten. Beachtet man nämlich, dass einerseits die von Fremdkörpern sehr reinen Lösungen des Herrn Bredig nur in grosser Verdünnung erhalten werden können, anderseits Herr Paal neuerdings [4]) bei Gegenwart von Albinsäure kolloïdale und beliebig wieder lösliche Metallverbindungen mit bis über 95 % Metallgehalt darstellen konnte, und die übrigen bekannten Lösungen sich zwischen beide Extreme einordnen, so erhält man eine stetige Reihe, in welcher individuelle Einflüsse, Art und Menge der Komponenten u. s. w. den einzelnen Kolloïden ihren Platz anweisen würden. Bewährt sich diese Anschauung, so wäre diesen merkwürdigen Stoffen ein guter Teil ihres geheimnisvollen Wesens genommen.

Da Kieselsäure durch Zusatz nicht nur von wenig Alkali, sondern auch von wenig Säure, z. B. Salzsäure, in Lösung gehalten werden kann, so folgt daraus, dass

4. Kieselsäure ein deutlich amphoterer Elektrolyt ist. Es müssen sich also Säuresalze des Siliciumhydroxydes $Si(OH)_4$ oder $SiO \cdot (OH)_2$ nachweisen lassen. Ueber sie finden sich auch schon Andeutungen. Denn Graham giebt an, dass bei der Dialyse in den ersten 24 Stunden mit Kochsalz zusammen 5 % SiO_2 diffundiert, später aber nichts mehr; bei der Silikatanalyse enthalten die sauren Waschwässer stets etwas Kieselsäure; endlich erleidet man bei der Darstellung fester Kieselsäure aus Wasserglas und Salzsäure beim Auswaschen beträchtliche Verluste.

Es gelang auch, auf zwei Wegen Chlorverbindungen der Kieselsäure nachzuweisen.

Fällt man nicht zu verdünnte, am besten 15 bis 20 % SiO_2 enthaltende Alkalisilikat- oder Wasserglaslösungen mit konzentrierter Salzsäure, dekantiert wiederholt, nachdem mit viel Wasser aufgekocht wurde, wäscht sorgfältig auf der Nutsche bis zum Verschwinden der Chlorreaktion, digeriert die feuchte Masse mit konzentrierter HCl etwa eine Stunde auf dem Wasserbad, nutscht ab, wäscht mit Alkohol den Salzsäure-Ueberschuss fort, lässt auf Thontellern trocknen und erhitzt auf 150° im Trockenschrank, so dass alle anhängende Salzsäure sicher verjagt ist, so erhält man ein körniges, trockenes Pulver. Erhitzt man es im Verbrennungsrohr bis zum Erweichen des Glases, während ein trockener Luftstrom hindurchstreicht, so entweichen mit etwas Wasser etwa 0,4 % Chlor; beim Glühen im Tiegel bleibt es unverändert, giebt aber danach an Wasser beim Kochen noch etwa 1,5 % Chlor ab neben Kieselsäure. Kocht man die getrocknete Masse sogleich mit Wasser, so zeigt sie im Mittel mehrerer Darstellungen etwa 1,8 % Cl. Es handelt sich natürlich um chemische

1) Dass länger dialysierte haltbarer seien, hatte Graham beobachtet.

2) Kühn, Z. pr. Ch. **59** (1853), 1—6.

3) Lottermoser, Ueber anorganische Kolloïde. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge **6** (1901), 5. und 6. Heft.

4) Nach einem Vortrag; noch nicht veröffentlicht.

Gleichgewichte, so dass der Cl-Gehalt je nach den Umständen von 1 bis 2 % schwankt.

Die Chlorverbindung ist also feuerbeständig, wird aber von Wasser glatt zerlegt. Dies giebt ein einfaches Mittel, die Analysenfehler bei Silikatbestimmungen zu verringern, indem man nach dem Abrauchen mit Salzsäure zwei- bis dreimal mit reinem Wasser abdunstet, wobei die durch Zersetzung der löslichen Chlorverbindungen gebildete Salzsäure entweicht.

Ganz deutlich lässt sich die Bildung durch Leitfähigkeitsmessungen verfolgen. Als man zu 30 ccm einer 0,15 prozentigen SiO_2-Lösung 1 ccm = 0,000649 g HCl setzte, fiel der Widerstand von 2500 Ω auf 480 Ω, um innerhalb 15 Minuten auf 634 Ω langsam wieder zu steigen (= 32 %); bei Zugabe eines weiteren Kubikcentimeters HCl blieb der Wert konstant auf 245 Ω. Es wurden also anfangs Ionen verbraucht, wie es eine Chlorierung des Siliciumhydroxydes, bei der Wasser entsteht, also H' und Cl' verschwinden, erfordert. Der Versuch zeigt, dass ein Molekularverhältnis $HCl : > 21\, SiO_2 : < 42\, SiO_2$ in Betracht kommt; der vorstehende ergiebt bei 1,8 % Cl-Gehalt $HCl : 32{,}3\, SiO_2$ in guter Uebereinstimmung.

Erst nach Abschluss der einschlägigen Versuche stiess ich ganz zufällig auf eine Arbeit von C. J. B. Karsten aus dem Jahre 1826 (Pogg. Ann. **6**, 351—361), in der das Bestehen von Säureverbindungen der Kieselerde indirekt abgeleitet wird. Diese, den herrschenden Anschauungen widersprechende Auffassung geriet, wie noch manch andere Arbeit über Silikate aus jener Zeit, vollkommen in Vergessenheit.

Die Untersuchungen über Alkalisilikate sind sehr zahlreich, ebenso die dabei gefundenen Verbindungen, deren Formeln zwischen Li_4SiO_4 und $2\,Na_2O \cdot 73\,SiO_2 \cdot 8\,H_2O$ schwanken. Die Li-, Cs- und Rb-Silikate sind noch wenig studiert. Die Kaliumsilikate unterscheiden sich vielfach in Zusammensetzung und Verhalten von den Natriumsilikaten. Nur von diesen kennt man Krystalle, nämlich von Na_2SiO_3, das mit 1, 4, 5, 6, 7, 8, 9 und 10 H_2O beschrieben wird; demnach liegen noch nicht bestimmte Gleichgewichtsverhältnisse vor. Doppelsalze der Kalium- und Natriumsilikate wurden nicht erhalten.

Das Na_2SiO_3 ist schon in relativ konzentrierten Lösungen stark hydrolysiert [1]), so dass in verdünnteren „1 Mol Natrium völlig unverbunden bleibt" [2]). Der Kieselsäurerest ist aber nicht kolloïdal gelöst, sondern es geht mit der Hydrolyse eine Bildung von Pyrosäure Hand in Hand. Demnach ist die Vermutung des Herrn F. Kohlrausch [3]), dass in Lösung als einfachstes Salz $Na_2Si_2O_5$ [4]) bestehe, richtig und der Vorgang verläuft nach der Gleichung:

$$(1)\quad 2\,Na_2SiO_3\,aa \rightleftarrows (2\,NaOH + Na_2Si_2O_5)\,aa,$$

und nicht nach

$$(2)\quad Na_2SiO_3 + 2\,H_2O \rightleftarrows 2\,NaOH + H_2SiO_3.$$

Für die Richtigkeit dieser Anschauung spricht schon die Unmöglichkeit, isomorphe Mischkrystalle von $Na_2SiO_3 + Na_2CO_3$ zu erhalten [5]), die sich bei der nahen Verwandtschaft von Kohlenstoff und Silicium unbedingt bilden müssten, wenn das Anion SiO_3'', ebenso wie CO_3'' bestände.

Doch lässt sich auch ein direkter Beweis erbringen. Wenn nämlich Gleichung 2 dem Vorgang entspräche, so müsste H_2SiO_3 in der sogen. kolloïdalen Form vorliegen und somit bei der Dialyse zurückbleiben; man müsste also erhebliche Mengen Kieselsäure gewinnen können, da ja fortgesetzt die schnellen $Na^{\cdot}$- und OH'-Ionen fortdiffundieren und daher durch fortschreitende Dialyse nachgebildet werden müssten. Da so wie so die Hälfte Natrium unverbunden bleibt, löste ich Kieselsäure in Natronlauge im Verhältnis 1 Na : 1 SiO_2, in der Meinung, dabei $NaHSiO_3$ zu erhalten, aus dem entsprechend:

$$NaHSiO_3 + H_2O \rightleftarrows NaOH + H_2SiO_3$$

die Kieselsäure kolloïdal entstehen sollte. Nach achtwöchentlicher Dialyse einer 10,3 prozentigen Lösung fanden sich 0,4 % SiO_2 vor, der ganze Rest war durch die Membran gegangen [6]). Daher folgt:

---

1) L. Kahlenberg und A. T. Lincoln, Ch. C. **69** (1898), II, 164.

2) A. Hantzsch, Zeitschr. f. anorg. Chemie **30** (1902), 296.

3) Zeitschr. f. physik. Chemie **12** (1893), 773—791.

4) Richtiger wohl $Na_2H_2Si_2O_6$, und in konzentrierten demnach $Na_4Si_2O_6$.

5) v. Ammon, Dissertation Göttingen, 1862 (J. S. Steven, Köln).

6) Diese Lösung gelatinierte beim Eindampfen.

5. in der Lösung des Alkalisilikates 1 Na : 1 SiO_2, also wahrscheinlich $Na_2Si_2O_5$ ist die Kieselsäure ein Krystalloïd.

Die vielfach bestrittene Existenz von Ammoniumsilikaten [1]) liess sich durch Leitfähigkeitsmessungen beweisen. Setzte man zu 20 ccm einer 0,15 prozentigen $= 2,5 \times 10^{-2}$ mol. SiO_2-Lösung kubikcentimeterweise eine $1,31 \times 10^{-4}$ mol. Ammoniaklösung und mass jedesmal die Leitfähigkeit, so ergab der Zahlengang und die zugehörige Kurve bei dem Molverhältnis 1 und 2 $NH_3 : SiO_2$ deutliche, bei 3 $NH_3 : SiO_2$ ungewisse Aenderungen, so dass über letzteres erst weitere Untersuchungen nötig sind. Da nun hier das Salz einer schwachen Säure mit einer schwachen Basis in verdünnter Lösung vorliegt, nimmt die Gleichgewichtsgleichung die Form an: $\frac{C_{Base} \cdot C_{Säure}}{C^2_{Salzionen}} = K$ [2]), d. h. der Vorgang ist unabhängig von der Verdünnung. Die Festsetzung hat also allgemeine Gültigkeit, auch für konzentrierte Lösungen.

Sehr wichtige und bemerkenswerte Ergebnisse zeitigte die Untersuchung der Erdalkalisilikate. In reiner Form sind dieselben bisher noch niemals dargestellt worden, denn durch doppelte Umsetzung von Natriumsilikat- und Erdalkalichloridlösungen [3]) erhält man stets alkalihaltige — (4,0 bis 10,0 % Na_2O) — Körper, deren Zusammensetzung mit derjenigen der Mutterlauge schwankt. Dem Studium dieser Verbindungen musste daher dasjenige der reinen Silikate vorausgehen. Man erhält sie durch Umsetzung reiner Kieselsäure mit reinen Aetzerden in möglichst konzentrierter Lösung als kleinkrystallinische Pulver. Die Darstellung der Kalksalze macht Schwierigkeiten; denn in verdünnten Lösungen erleiden die Salze eine teilweise Zersetzung und werden dann scheinbar amorph. Diese amorphen Körper sind dadurch merkwürdig, dass sie umkehrbar Wasser abgeben und aufnehmen in gleicher Art, wie es Herr van Bemmelen für Kieselgelée nachgewiesen hat.

1) Liebig, Annalen **153** (1859), 723.

2) van't Hoff, Vorlesungen, 2. Aufl., **1**, 130.

3) v. Ammon, l. c. Lefort, Jahresbericht **1861**, 205; Le Chatelier, Comptes rendus **92**, 931; Pisani, Comptes rendus **83**, 1056.

Bei der Darstellung der Baryumsilikate, bei denen naturgemäss die grössten Konzentrationen eingehalten werden können, wurde, wohl zum ersten Male, ein synthetischer Beweis für die konstitutive Verschiedenheit mehr oder minder alter und wasserhaltiger Kieselsäure erbracht. Während nämlich Gallerten immer die Metasilikate der Formel $Me^{II}SiO_3 \cdot xH_2O$ ergaben, auch wenn die Aetzerden in grossem Ueberschuss (bis zu 10 Mol geprüft!) vorlagen, gab eine aus Gallerte entstandene, 16,5 % H_2O enthaltende, feste Kieselsäure das Salz einer Tetrasäure: $(BaO)_3 \cdot (SiO_2)_4 \cdot 4\,H_2O$.

In Wasser erleiden alle diese Silikate sehr eigentümliche Zersetzungen, die sich, wie schon beim Natriumsilikat erwähnt, deuten lassen, wenn man annimmt, dass neben der Hydrolyse eine Polymerisierung des Säurerestes zu höheren Pyrosäuren einhergeht. Wenn man nämlich diese Körper und weiterhin die entstehenden Bodenkörper planmässig immer wieder mit Wasser kocht und die Laugen wie Bodenkörperproben jedesmal analysiert, so findet man, dass in die Laugen immer zunehmend basischere, in die Bodenkörper zunehmend sauerere Körper eingehen, und schliesslich reine Kieselsäure übrig bleibt; letzteres haben schon viele Forscher festgestellt. So gab z. B. die:

1. Lauge von $(BaO)_3 \cdot (SiO_2)_4 \cdot 4\,H_2O$: 42 % BaO und 58 % SiO_2.

10. Lauge von $(BaO)_3 \cdot (SiO_2)_4 \cdot 4\,H_2O$: 87,2 % BaO und 12,8 % SiO_2.

1. Lauge von $BaSiO_3 \cdot H_2O$: 56 % BaO und 44 % SiO_2.

8. Lauge von $BaSiO_3 \cdot H_2O$: 87,5 % BaO und 12,5 % SiO_2.

Die Aehnlichkeit der Endlaugen trotz der Verschiedenheit des Ausgangsmateriales ist augenfällig. Strontium- und Calciumsilikate verhalten sich ganz ähnlich.

Aus den entstehenden Laugen werden durch Einkochen oder mit Alkohol Körper erhalten, welche der Formel des Metasilikates entsprechen, aber amorph zu sein scheinen.

Im Gegensatz zu den durch doppelte Umsetzung erhaltenen Alkali-Erdalkalisilikaten und den amorphen Zersetzungsprodukten sind die reinen, krystallisierten Meta- oder Pyrosilikate sehr beständig, besonders auch gegen Kohlensäure.

Die beim Studium der Erdalkalisilikate gewonnenen Ergebnisse sind nach mehreren Richtungen hin bedeutsam.

1. Sie zeigen, dass es bei denselben ganz unstatthaft ist, Umsetzungen bei Gegenwart von Wasser in irgend einer Gleichung auszudrücken, ohne die Laugen zu berücksichtigen. Sehr viele einschlägige Arbeiten, z. B. über Cemente, werden dadurch stark entwertet, soweit nicht lediglich die Beobachtungen in Betracht kommen.

2. Denn die Aufstellung solcher Umsetzungsgleichungen a priori ist ganz unmöglich, weil bisher die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen Lauge und Bodenkörper hier noch gar nicht festgestellt worden sind. Meine Angaben gelten nur für reine Silikate — bei Gegenwart von Alkalien u. s. w. ändern sich die Verhältnisse stark —, sind aber für die einschlägigen Vorgänge immerhin vorbildlich.

3. Die Mineralogie und Geologie kann den Beobachtungen vielfache Anregungen entnehmen.

4. Die überall zu findende Angabe, nur die Alkalisilikate seien löslich, ist unzutreffend.

5. Zwischen Erdalkali-Karbonaten und -Silikaten zeigt sich eine Aehnlichkeit darin, dass die sauern — Bikarbonate — Salze in Lösung, die neutralen im festen Zustande beständiger sind. Daher muss kieselsaures Wasser Silikate lösen.

6. Diese Erscheinung zeigen auch Alkalisilikate, daher besteht in Lösung keine Isomorphie mit Karbonaten, wohl aber im Schmelzfluss.

Ich könnte Ihnen noch eine Reihe Beobachtungen und Schlussfolgerungen mitteilen, habe mich aber auf das Wichtigste und allgemein Interessante beschränkt. Ich muss Sie daher bitten, die Einzelnachweise in den Abhandlungen nachzulesen, welche ich im Laufe dieses Jahres zu veröffentlichen gedenke. Besonders reiche Ausbeute erhoffe ich dabei von physikalisch-chemischen Messungen.

Diskussion.

Herr Foerster-Dresden: Ich möchte darauf hinweisen, dass es auch mit gewöhnlichem Wasserglas, also mit viel saureren Silikaten gelingt, sie durch systematische Behandlung mit Wasser in Kieselsäure und Alkali zu spalten.

Herr Jordis-Erlangen: Jawohl!

Herr Dr. **R. Zsigmondy**-Jena:

ÜBER KOLLOIDALE LÖSUNGEN[1]).

Graham hat in seiner klassischen Untersuchung über Kolloïde den Begriff Kolloïdal-Lösung aufgestellt. Er verstand darunter diejenigen Lösungen fester, meist amorpher Körper, welche sich von den Lösungen der Krystalloïde dadurch unterscheiden, dass sie durch Membranen nicht oder nur sehr langsam diffundieren. Zu den kolloïdalen Lösungen zählte Graham diejenigen der Kieselsäure, Zinnsäure, des Eisenoxydes, Leimes, die Lösung von Berlinerblau u. s. w.

Wie Linder und Picton zeigten, kann man die kolloïdalen Lösungen der Sulfide in den verschiedenartigsten Zerteilungsarten herstellen und so allmähliche Uebergänge zu den grob mechanischen Suspensionen nach oben, zu den Lösungen mit osmotischem Druck und Diffusionsvermögen nach unten erhalten.

Wie schon aus dieser Arbeit hervorgeht und auch von anderen Autoren, wie Lobry de Bruyn[1]), Hardy[2]), Bredig[3]), Donnan[4]), hervorgehoben wurde, kommen bei kolloïdalen Lösungen Teilchengrössen in Betracht, deren obere Grenze unter dem Auflösungsvermögen des Mikroskops liegt, deren untere aber noch nicht genau festgestellt ist.

Bedenkt man nun, dass der geringe osmotische Druck, welchen Kolloïdlösungen zeigen, resp. die geringe beobachtete osmotische Tren-

1) Die durch Zeitmangel bedingte unfreiwillige Kürzung meines beabsichtigten Vortrages hatte zur Folge, dass die gekürzte Darstellung durchaus nicht in der Form gegeben wurde, welche sie bei genügendem Zeitaufwande erhalten hätte. Ich gebe daher hier einen neuen Auszug aus meinem Manuskripte mit Hinweglassung des Nebensächlichen, mit einigen erläuternden Zusätzen und behalte mir die eingehendere Besprechung der Versuchsresultate für später vor.

1) Rec. d. trav. chim. d. P. B. 1900, **19**, 236.
2) Zeitschr. f. physik. Chemie 1900, **33**, 385.
3) Anorganische Fermente, Leipzig 1901, 21.
4) Zeitschr. f. physik. Chemie 1901, **37**, 735.

nungsarbeit, zu erklären sein kann aus Verunreinigungen mit Krystalloïden aus der elektrischen Potentialdifferenz zwischen den Teilchen und dem diese umgebenden Medium („pseudoosmotischer Druck") u. a. m., wie Bredig kürzlich in seiner vortrefflichen Studie über anorganische Fermente [1]) ausführte, dass anderseits das Mikroskop, dieser sichere Führer durch das Gebiet des Heterogenen, nach bisherigen Anschauungen bei Grössen unter etwa halber Wellenlänge versagt, so wird man erkennen, dass das weite Gebiet zwischen den molekularen Dimensionen und der Grenze des Auflösungsvermögens des Mikroskopes bisher der Erforschung wenig zugänglich war.

Es schien daher wünschenswert, wenigstens in einzelnen, günstigen Fällen Sicheres über die in Betracht kommenden Teilchengrössen zu erfahren.

Eine in Gemeinschaft mit Herrn Dr. H. Siedentopf in Jena mit den Mitteln der Firma C. Zeiss ausgearbeitete (mikroskopische) Methode hat es ermöglicht, über die Grösse und einige physikalische Eigenschaften von Teilchen sehr fein zerteilter Materie Aufschlüsse zu geben, die man mit den bisherigen Mitteln nicht erhalten konnte [2]).

Ueber die Methode selbst kann ich mit Rücksicht auf Herrn Dr. Siedentopf, sowie auch in Erwägung des Umstandes, dass eine eingehendere Darlegung und Begründung unserer Arbeitsweise nicht in den Rahmen eines kurzen Vortrages hineinpassen dürfte, noch nichts Näheres mitteilen; immerhin dürften einige der erhaltenen Resultate genügendes Interesse bieten, um eine Bekanntgabe derselben zu rechtfertigen.

Ebenso, wie in Flüssigkeiten, konnte ich auch in Rubingläsern das Gold in den verschiedenartigsten Zerteilungen und Farben erhalten.

1) Leipzig 1901. Hier findet man auch eine ausführlichere Litteraturzusammenstellung.

2) Es liess sich aus allgemein physikalischen Ueberlegungen heraus ableiten, dass die gewöhnlichen Beleuchtungsmethoden der Mikroskopie versagen mussten. Jene gaben zugleich die Richtschnur für das neue Beobachtungsverfahren, welches eine Umbildung der Tyndall-Methode und zugleich einen beträchtlichen Fortschritt über die gewöhnliche Dunkelfeldbeleuchtung hinaus darstellt. — Eine ausführliche Beschreibung des Verfahrens, an dessen Vervollkommnung wir seit $1^1/_2$ Jahren arbeiten, soll demnächst gegeben werden.

Zunächst wurden die Goldgläser untersucht, von denen ich hier einige vorlege:

1. Hier ist ein Glas, welches alles Gold in Körnchen enthält, deren Durchmesser etwa der Wellenlänge des Lichtes gleichkommt. Es sieht farblos aus und zeigt erst bei näherem Zusehen eine leichte Trübung, die an das Aussehen von Saphiringlas erinnert.

2. Diese Platte besteht aus sogen. durchgegangenem Goldrubinglas; von Farbe ist wenig zu sehen, sie zeigt aber eine sehr bemerkbare Trübung im auffallenden Lichte. Die Teilchen dieser Trübung haben einen Durchmesser von etwa ein Fünftel Wellenlänge des Lichtes [1]).

3. Hier lege ich ein schönes Stück Glas in hellroter Farbe vor. Die durch Versuch ermittelte Teilchengrösse beträgt rund $20 \cdot 10^{-6}$ mm. Die farblosen Zacken zeigen im Sonnenlichte diffuse Zerstreuung des Lichtes in grüner Farbe, von grösseren Teilchen herrührend. Das Glas enthält aber auch kleinere Teilchen.

4. Ein intensiv gefärbtes Goldrubinglas; Teilchen sehr klein, wahrscheinlich bedeutend unter $10 \cdot 10^{-6}$ mm.

5. Ein violettes Goldglas mit blauen und roten Schlieren. Die Teilchengrösse der blauen wie roten Teilchen beträgt weniger als $10 \cdot 10^{-6}$ mm.

Man erkennt also, dass erst bei sehr weitgehender Zerteilung des Goldes dessen Eigenschaft als färbender Körper in vollem Maasse zur Geltung kommt. Das Glas 1 zeigt keinen merklichen Absorptionsstreifen im sichtbaren Spektralgebiete, während das Glas 4 bei gleicher Schichtendicke einen intensiven Absorptionsstreifen in Grün erkennen lässt. Dabei sind die kleinen Differenzen im Goldgehalte bereits berücksichtigt worden. Dagegen kann man aus der Farbennuance nicht auf die Teilchengrösse schliessen, indem verschieden gefärbte Gläser mit annähernd gleicher Teilchengrösse, sowie gleichgefärbte Gläser mit verschiedenen Teilchengrössen beobachtet wurden.

1) Um die Uebersicht zu erleichtern, gebe ich hier an Stelle der Massen der Goldteilchen die daraus berechneten Lineardimensionen. Ferner teile ich, um irrigen Auffassungen vorzubeugen, mit, dass unsere Methode nichts über die Form und Gestalt der Teilchen aussagt und dass die angegebene Lineardimension der Seitenlänge eines mit Gold von normalem spezifischen Gewichte ganz erfüllten Vergleichswürfels entspricht.

Auch die Untersuchung der Gläser mit dem Nicolschen Prisma liess sehr bedeutende Verschiedenheit des von den grösseren und den kleineren Teilchen zerstreuten Lichtes erkennen.

In Flüssigkeiten kann man ganz ähnliche Zerteilungen des Goldes erhalten, und die Erscheinungen in beiden Medien zeigen grosse Uebereinstimmung untereinander. Dagegen gesellt sich bei Flüssigkeiten zu den Unterschieden zwischen grober und feiner Zerteilung noch ein bemerkenswerter Unterschied, indem die grösseren Teilchen ruhig schweben, während die kleineren in äusserst lebhafter Bewegung sich befinden.

Die kleinsten, nach der Beobachtung zugänglichen Goldteilchen im Hydrosol des Goldes[1]) zeigen eine kombinierte Bewegung, zusammengesetzt aus einer Translationsbewegung, bei welcher das Teilchen in $^1/_6$ bis $^1/_8$ Sekunde den 100- bis 1000 fachen Betrag seines eigenen Durchmessers zurücklegt, und einer Oscillationsbewegung von erheblich kürzerer Periode, wobei die Möglichkeit des Vorhandenseins einer Oscillationsbewegung höherer Ordnung und kleinerer Amplitude zwar nicht festzustellen, aber wahrscheinlich ist.

Diese Bewegung bedingt ein fortwährendes Durchmischen der Flüssigkeit, und sie dauert an Stunden, Wochen, Monate und, wenn die Flüssigkeit haltbar ist, selbst Jahre lang.

Träge und langsam ist dagegen die der Brownschen analoge Bewegung der grösseren Goldteilchen, die den Uebergang zum gewöhnlichen suspendierten Golde bilden.

Je kleiner die Teilchen, um so lebhafter wird die Bewegung, um so unähnlicher wird auch die Allgemeinbeschaffenheit des Teilchens der des massiven Goldes, so dass bei derartiger Zerteilung von den charakteristischen Eigenschaften des Edelmetalles nicht mehr viel übrig bleibt, denn auch die Oberflächenenergie ändert sich, wie Ostwald mehrfach betonte, mit zunehmender Zerteilung.

Die Untersuchung von anderen kolloïdalen Lösungen hat uns dann gezeigt, dass auch in diesen die verschiedenartigsten Teilchengrössen enthalten sein können. So erwies sich eine verdünnte Gelatinelösung nach zwei Tagen als ganz durchsetzt mit Hydrogelteilchen in verschiedenen Grössen.

1) Es giebt noch viel kleinere.

Auch andere Kolloïdal-Lösungen erwiesen in vielen Fällen das Vorhandensein grösserer Gelteilchen, die das Licht polarisierten, neben Teilchen, die nicht polarisierten. Dies ist zu beachten bei der Beurteilung von Flüssigkeiten nach Tyndalls Versuch.

Den kleinen Teilchen von Karminlösungen, kolloïdalem Golde, löslicher Stärke, Leim u. s. w. war bisher durch direkte Beobachtung nicht beizukommen, es ist jedoch zu erwarten, dass man im Verein mit anderen Methoden auch über deren Grösse einige Auskunft wird erhalten können.

Sie sehen an den Gläsern, dass solche Gläser, die Gold bis zu etwa 20 μμ (1 μμ = 0,000001 mm) Durchmesser enthalten, im durchfallenden wie auffallenden Lichte klar erscheinen. Nur der Lichtkegel lässt sich noch erkennen bis herab zu beträchtlich kleineren Teilchengrössen. Aehnliches gilt auch vom Hydrosol des Goldes.

Bei Kolloïdal-Lösungen von Oxyden, Eiweiss u. s. w., deren optisches Verhalten dem des Lösungsmittels näher steht, werden noch grössere Teilchen vorhanden sein können, ehe deren Anwesenheit sich durch eine Trübung bemerkbar macht.

Dieser Umstand verdient Beachtung, weil er darauf hinweist, dass diejenige Art der zeitlichen Veränderung von Kolloïdlösungen, die in einem Zusammentreten der kleinsten Teilchen[1]) zu grösseren bestehen, und oft mit einer Koagulation des Hydrosols endigen, sich zunächst der unmittelbaren Wahrnehmung entziehen.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass ich ein Hydrosol des Goldes bestimmter Bereitungsart seit einiger Zeit als Reagens auf Kolloïde verwende[2]). Viele Kolloïde haben die Eigenschaft, den Farbenumschlag, welchen Elektrolytzusätze in kolloïdalem Golde hervorrufen, zu verhindern; diese schützende Wirkung der Kolloïde wird von verschiedenen Substanzen in ganz verschiedenem Maasse ausgeübt. Die quantitative Verfolgung dieser Verhältnisse führte zur Ermittlung eines für jedes untersuchte Kolloïd

1) Lobry de Bruyn, loc. cit. Bredig, loc. cit. 17.

2) Vortrag in Hamburg; 73 Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte 1901; ferner Zsigmondy, Zeitschr. f. analyt. Chemie 1901, **40**, 697.

charakteristischen Zahlenintervalles. Es hatte grosse Schwierigkeit, die Darstellung der Goldlösung so zu verbessern, dass sie für ein bestimmtes Kolloïd stets annähernd die gleichen Werte ergab; denn kleine Abweichungen in der Herstellung des kolloïdalen Goldes bedingen häufig beträchtliche Aenderungen im Verhalten desselben gegen andere Kolloïde. Diese Schwierigkeiten sind jetzt überwunden.

In einer neuerdings mit Herrn Professor Schulz in Jena ausgeführten Arbeit hat sich die hochrote Goldlösung auch als vortreffliches Mittel zur Unterscheidung einzelner, durch fraktionierte Fällung erhaltener Eiweisskörper erwiesen.

Wir fanden z. B. in drei einander sehr ähnlichen Fraktionen des Albumins aus Hühnereiweiss drei Körper von ganz verschiedenem Verhalten: 1. Krystallisiertes Albumin, von dem etwa 8 mg erforderlich waren, um den Farbenumschlag, welchen 1 g Kochsalz in 10 ccm Goldlösung herbeiführt, zu verhindern. 2. Ein amorphes Albumin, von dem 0,06 mg genügten, um denselben Effekt hervorzurufen. 3. Zwischen diesen beiden Fraktionen lag noch eine andere, die einen Körper enthielt, welcher sich von den meisten anderen Kolloïden dadurch unterschied, dass er auf das kolloïdale Gold fällend wirkte.

Vorsitzender: Es ist ausserordentlich bedauerlich, dass ein so interessantes Thema in so kurzer Zeit hier vorgeführt werden muss.

Nun haben wir noch etwas Zeit durch eine Verschiebung des Festbeginns. Das Festessen wird erst $^1/_4$ nach 6 Uhr angefangen, und wir haben jetzt 5 Minuten nach $^1/_2$6 Uhr. Da möchte ich noch bitten um die Demonstration des Herrn Fischer.

Herr Fischer-Freiburg i. B.: Meine Herren! In Anbetracht der wenigen Minuten, die mir noch zur Verfügung stehen, verkürze ich meine Mitteilungen, ich werde jedoch ausführlich in der Zeitschrift für Elektrochemie darauf zurückkommen. Sie sehen hier Metallwolle und Metallfilze ausgestellt, deren Herstellung ein der Firma Aug. Bühne & Co. in Freiburg i. B. patentiertes Verfahren in rationeller Weise gestattet. Metallwolle wird man zu Reduktionszwecken und vielleicht auch als Träger von Kontaktsubstanzen mit Vorteil verwenden können. Der Hauptvorteil von Metallen in solcher Form liegt in der riesigen Oberfläche pro Kilogramm Metall und in der damit erzielten grossen Reaktionsfläche. Von der Feinheit der einzelnen Fäden erhält man einen Begriff, wenn man sieht, dass sich z. B. Zinkwolle wie Magnesium mit einem Streichholz anzünden und abbrennen lässt.

(Demonstration.)

Metallfilze aus Eisen, Nickel, Aluminium, Zink, Zinn und Blei sehen Sie hier ebenfalls. Dieselben werden aus der betreffenden Wolle durch geeignetes Pressen hergestellt und haben für elektrochemische Zwecke eine Bedeutung als Grossoberflächenelektroden, d. h. diese Elektroden erlauben bei gleichen Elektrodenpotentialen eine ihrer Oberfläche entsprechende vielfache Stromstärke gegenüber der Verwendung von glatten Blechen. Schliesslich sei noch erwähnt, dass der Bleifilzakkumulator, über den ich die Versuche noch nicht abgeschlossen habe, ganz besondere Vorzüge verspricht.

Vorsitzender: Dann schliesse ich die Sitzung und lege gleichzeitig mein Mandat wieder in Ihre Hände. Sie haben ja schon darüber verfügt. Es ist die letzte Stunde meines Präsidiums, und ich denke mit Freuden zurück an die drei Jahre, in denen Sie mir ein so überaus grosses Vertrauen geschenkt haben. Ich danke nochmals. (Lebhafter Beifall.)

Schluss 6 Uhr.

Wegen Mangels an Zeit wurden drei angesetzte Vorträge nicht gehalten. Wir setzen dieselben deshalb an den Schluss der Verhandlungen (Red.).

Herr Prof. Dr. **R. Abegg**-Breslau:

ÜBER DIE KOMPLEXBILDUNG VON QUECKSILBERSALZEN.

(Nach Versuchen von Cl. Immerwahr und Jander-Breslau [1]).)

Die Thatsache, dass Mercurisalze mit den Halogenen komplexe Anionen bilden, ist durch vielerlei Beobachtungen sichergestellt. Von besonderem elektrochemischem Interesse ist die in dieser Richtung von Th. W. Richards[2]) an der Kalomelelektrode gemachte Erfahrung, dass Hg_2Cl_2 unter der Einwirkung konzentrierter Cl-Ionen bis zu einem Gleichgewicht in Lösung geht, welches durch die Umsetzung zwischen Hg-Metall, $Hg_2^{\cdot\cdot}$- und Hg-Ionen bestimmt ist. Dass dies bei hohen Cl-Konzentrationen so merkliche Mengen Mercurisalz erfordert, rührt daher, dass die Cl-Ionen durch Komplexbildung viel Mercurichlorid binden und so die aktive Masse des freien, $Hg^{\cdot\cdot}$-Ionen produzierenden, Chlorids vermindern. Aus Versuchen, die ich schon vor längerer Zeit gemeinsam mit Frau Professor Haber angestellt habe, hatte sich erstens gezeigt, dass es sich um wohldefinierte Gleichgewichte handelt, die identisch durch Schütteln von Alkalimercurihaloïden mit metallischem Quecksilber erreicht werden, und zweitens, dass die Löslichkeit der Mercurohaloïde als Mercurisalz in den entsprechenden Alkalihaloïden vom Chlorid zum Jodid erheblich zunimmt. Daraus war zu schliessen, dass in derselben Reihenfolge die Komplexbildungsneigung sich bewege, und Herr Jander[1]) und ich haben versucht, darüber zahlenmässigen Aufschluss zu gewinnen, indem wir die Affinitätskonstante dieser Komplexbildungen mit Hilfe von Löslichkeitsbestimmungen ermittelten: denn es ist die Löslichkeitszunahme des Mercurihaloïds, die ein lösliches Haloïd gegen die Sättigungskonzentration in reinem Wasser hervorbringt, gleichbedeutend mit der Konzentration des gebildeten Komplexes gemäss der Gleichung:

$$Hg\,\mathrm{hal}_2 + \mathrm{hal} = Hg\,\mathrm{hal}_3,$$

der folgende Beziehung nach dem Massenwirkungsgesetz entspricht, wenn l die Löslichkeit des Mercurihaloïds in reinem Wasser bedeutet, L die Löslichkeit in der Haloïdlösung, also $L-l$ die Konzentration des Komplexes; endlich c die Konzentration des löslichen Haloïds, von dem $L-l$ zur Komplexbildung verbraucht, also noch $c-(L-l)$ als freie Halogenionen vorhanden sind:

$$\frac{L-l}{l\cdot(c-[L-l])}=k.$$

k ist der Wert der Komplexkonzentration, die entstehen würde, wenn die Konzentration der Komponenten des Komplexes je gleich 1 wären, oder die reciproke Dissociationskonstante des Komplexes. Voraussetzung für diese Beziehung ist, dass der Typus des Komplexes der obigen einfachen Umsetzungsgleichung entspricht, was nach anderen und unseren Erfahrungen der Fall ist.

Aus den unten folgenden Daten (die ausführliche Veröffentlichung soll an anderem Orte erfolgen) ergeben sich unter Zugrundelegung der Löslichkeiten von

$HgBr_2$ . . . = 0,017 Mol/Liter,
HgJ_2 . . . . = 0,0001 „

folgende Komplexkonstanten:

für das Bromid: $k = 133$,
für das Jodid: $k = 11100$.

In der Form der obigen Gleichung für k ist die Annahme involviert, dass bei der Komplexbildung nur je ein Halogenion pro Mol des Komplexes in Anspruch genommen wird, was wenigstens für nicht zu hohe Konzentrationen aus den Löslichkeiten als gültig hervorgeht. Ein analoges Ergebnis haben Löslichkeitsversuche mit Mercurirhodanid in Kaliumrhodanid gehabt: auch hier erfährt das praktisch unlösliche Quecksilbersalz durch Absorption seiner gelösten Spuren in ein komplexes Rhodan-Anion Löslichkeitserhöhungen, die den eigentlichen Haloïden im Typus entsprechen. Allerdings muss hervorgehoben werden, dass man nach solchen Löslichkeitsversuchen nicht entscheiden kann, ob nur ein oder etwa mehrere Mol des Mercurisalzes in dem Mol des Komplexes enthalten sind; denn die aktive Masse des Mercurisalzes ist als Bodenkörper immer konstant. Hierüber wird das Studium der Verteilung der Mercurihaloïde zwischen wässrigen

1) Vergl. die inzwischen erschienene Dissertation, Breslau 1902.

2) Richards, Zeitschr. f. physik. Chemie **24**, 39; siehe auch Richards und Archibald, Proc. Amer. Acad. **37**, 347 (1902).

Alkalihaloïdlösungen und einem anderen Lösungsmittel, z. B. Benzol, Aufschluss ergeben. Für das Rhodanid konnte eine Komplexkonstante nicht berechnet werden, da seine Löslichkeit in reinem Wasser nicht bekannt ist, wohl aber fand sich die Grösse $k \cdot l$, die jener proportional ist, in mässigen Rhodankonzentrationen gut konstant und beträgt $1{,}30 = \frac{L - l}{c - [L - l]}$.

Abweichende Verhältnisse fanden sich für die Löslichkeitsversuche, die wir mit Zinnober in Natriumsulfidlösungen angestellt haben; da dieselben noch eine interessante Besonderheit bieten, so sei mit wenigen Worten darauf eingegangen. Da Natriumsulfidlösungen, wie z. B. aus Küsters Untersuchungen bekannt ist, infolge von Hydrolyse nicht nur die Anionen S'', sondern noch HS' und OH', letztere sogar hauptsächlich (und wie der Geruch lehrt, H_2S), enthalten, so ist zunächst zu fragen, welche Anionen die komplexbildenden sind. Nach aller Analogie ist anzunehmen, dass dies die S''-Ionen sind [1]. Nun lässt das hydrolytische Gleichgewicht des Na_2S berechnen, dass die S''-Ionen dem Quadrat der OH'-Ionen an Konzentration proportional sind, und da letztere bei der sehr weitgehenden Hydrolyse nahezu der Gesamtkonzentration des Natriumsulfids gleich sind, so sollte auch die durch Komplexbildung bedingte Löslichkeitszunahme des Zinnobers annähernd dem Quadrat der Natriumsulfidkonzentration proportional gehen, was die Versuche thatsächlich ergeben haben (siehe Dissertation Jander).

Bei Anwendung höherer Konzentrationen der lösenden Alkalihaloïde hört für die Löslichkeit der Mercurisalze die Konstanz des Ausdruckes k auf, offenbar infolge der Bildung von Komplexen, die mehr Halogenionen pro Mol enthalten.

Der Umstand, dass der Wert der Konstanten sich unabhängig von der Natur des angewandten Kations (K, Na, NH_4) ergab, beweist, dass der Annahme einer Komplexionenbildung entsprechend die Löslichkeitserhöhung lediglich eine Angelegenheit der Anionen ist.

Von Interesse erscheint ein Vergleich der hier bei den Mercurisalzen und früher von Hellwig bei den Silberhaloïden gemessenen

1) Vergl. Abegg und Bodländer, Zeitschr. f. anorg. Chemie **20**, 453; bes. 478, 479.

Neigungen zur Komplexbildung: qualitativ ist aus beiden Beobachtungsreihen übereinstimmend zu ersehen, dass diese Neigung vom Br zum J stark zunimmt, ganz wie es den Elektroaffinitäten dieser Ionen entspricht. In quantitativer Hinsicht ist das Verhältnis $J : Br$ bei den Silbersalzen zu rund 200 : 1 gefunden worden, bei den Quecksilbersalzen beträgt es rund 100 : 1 [1]; eine Uebereinstimmung ist also der Grössenordnung nach vorhanden; eine Gleichheit des Verhältnisses ist natürlich schon deshalb ausgeschlossen, weil es sich zwar um dieselben Einzelionen, jedoch um verschiedene Neutralteile bei den Silber- und den Quecksilberkomplexen handelt. Was die Chloridkomplexe anlangt, so lehren die Löslichkeitsversuche, dass hier, offenbar wegen der viel grösseren aktiven Masse des Neutralteils, weniger einfache Verhältnisse vorliegen, indem sich vermutlich mehrere Komplextypen gleichzeitig bilden, z. B. auch solche der Formel $[(HgCl_2)_n \cdot Cl]'$.

Folgende Zahlen seien an dieser Stelle mitgeteilt:

$HgBr_2 + KBr$

KBr	$L - l$	$k \cdot l$
0,1	0,071	2,45
0,5	0,342	2,16
0,866	0,594	2,17
2,0	1,39	2,28
3,0	2,08	2,26

$HgJ_2 + KJ$

KJ	$L - l$	$k \cdot l$
0,1	0,0492	0,97
0,25	0,131	1,10
0,5	0,266	1,14
1,0	0,549	1,22

$Hg_2Br_2 + KBr$

KBr	$L - l$	$k \cdot l$
1,0	0,00805	0,00805
1,5	0,0176	0,0119
2,0	0,0343	0,0172
3,0	0,0783	0,0268

$Hg_2J_2 + KJ$

KJ	$L - l$	$k \cdot l$
0,04	0,00196	0,0515
0,1	0,0095	0,0105
0,5	0,118	0,309
1,0	0,213	0,271

$Hg(CNS)_2 + KCNS$

$KCNS$	$L - l$	$k \cdot l$
0,101	0,0571	1,29
0,248	0,141	1,31
0,542	0,181	0,50

Die Werte $k \cdot l$ stellen die mit der (teilweise unbekannten) Löslichkeit multiplizierte Komplexkonstante oder das Verhältnis der Konzentrationen des Komplexes und der freien Einzelionen dar; aus der mangelnden Konstanz des Ausdruckes $k \cdot l$

1) Bei den Cuprosalzen nach Bodländer (siehe diese Zeitschrift **8** [1902], Nr. 31, S. 515) jedoch ist $J : Br = 1400$, also viel grösser.

bei den Mercurosalzen [1]), der unter der Annahme gefunden wurde, dass alles gelöste Quecksilber in der Mercuristufe vorhanden sei, scheint es, als wenn dies nicht zuträfe, sondern auch Komplexe der einwertigen Stufe bei Bromid und Jodid in erheblichem Maasse gebildet würden, was durch weitere Untersuchungen festgestellt werden soll.

1) Entsprechend dem Gleichgewicht

$$Hg_2 \text{ hal}_2 \rightleftarrows Hg + Hg \text{ hal}_2$$

ist bei Anwendung von Hg_2 hal$_2$ als Bodenkörper die aktive Masse des Mercurosalzes, wie des Hg-Metalles, also auch die des Mercurihaloids konstant, so dass man ein schwerlösliches Mercurosalz genau wie eine allotrope (viel weniger lösliche) Modifikation des entsprechenden Mercurisalzes betrachten kann.

Herr Prof. Dr. **L. Medicus**-Würzburg:

Referat über die im Laboratorium des Technologischen Instituts in Würzburg ausgeführte Arbeit von Chr. Mebold,

BESTIMMUNG VON METALLSPUREN IN NAHRUNGS- UND GENUSSMITTELN DURCH ELEKTROLYSE

Bei Untersuchung von Nahrungs- und Genussmitteln ist der Chemiker häufig in die Lage versetzt, kleine Mengen von Metallen qualitativ nachzuweisen und quantitativ zu bestimmen. Ich habe deshalb Herrn Christoph Mebold veranlasst, dieser Frage näher zu treten, um so mehr, als trotz vieler vorliegender Arbeiten keine für alle Fälle brauchbare Methode vorlag. Es sollte versucht werden, von den vielen Methoden zur Zerstörung der organischen Substanz die beste und einfachste ausfindig zu machen und für die verschiedensten Substanzen durchzuprüfen, ferner aus dem Rückstand die Metalle quantitativ zu isolieren. Die in der Dissertation desselben [1]) niedergelegten Resultate sind im wesentlichen folgende:

Es ergab sich auf Grund zahlreicher Versuche zunächst, dass die bereits von A. Halenke [2]) empfohlene Kjeldahlsche Methode für alle Fälle die einfachste und brauchbarste ist, zumal, wenn es sich um Metallspuren bei Gegenwart von verhältnismässig grossen Mengen organischer Substanz handelt. Nach dieser Methode lassen sich die verschiedensten organischen Substanzen lediglich mit konzentrierter Schwefelsäure, und zwar ohne Zusatz von Quecksilber, Quecksilberoxyd oder sonstigen Sauerstoffüberträgern, zerstören. Bei Gegenwart von Quecksilberoxyd geht die Oxydation glatter vor sich, sogar reines Fett lässt sich bei Zusatz von getrocknetem und zerstossenem Brot glatt oxydieren; allein man hat nachher wieder Quecksilber vor der Bestimmung von Zink u. s. w. zu entfernen. Mebold ging deshalb ohne Sauerstoffüberträger vor und bekam auch hier sehr gute Resultate.

Je nach den Mengen der zu zerstörenden Körper und der Art derselben, sowie der hierzu verwendeten Mengen konzentrierter Schwefelsäure (auf 1 g Substanz die vier- bis achtfache Menge Säure) dauerte die Zerstörung (bis das Ganze in eine wasserhelle Flüssigkeit übergegangen war) 8 bis 24 Stunden. Für 100 g Substanz (Fleisch) wurden zur Zerstörung mit der vierfachen Menge Säure, deren Zusatz nach den Angaben Halenkes in einzelnen Portionen erfolgte, 24 Stunden gebraucht. Das Gemenge wurde in einem Literkolben von Hartglas über einem Drahtnetz mit einem kräftigen Bunsenbrenner zuerst bei kleiner Flamme und, nachdem nach etwa 2 bis 3 Stunden der Inhalt flüssig geworden, bei voller Flamme bis zum lebhaften Kochen der Schwefelsäure erhitzt und darin bis zur Erzielung einer wasserhellen Flüssigkeit erhalten. Zur Vermeidung des häufig auftretenden und leicht zu Verlusten führenden Stossens der Flüssigkeit giebt man eine Platinspirale in den Kolben.

Obgleich die Zerstörung der organischen Substanz ohne jeglichen Sauerstoffüberträger mehr Zeit in Anspruch nimmt, wurde doch die Erfahrung gesammelt, dass bei Gegenwart von Metallspuren das Arbeiten auf diese Weise

1) Christoph Mebold, Bestimmung von Metallspuren in Nahrungs- und Genussmitteln durch Elektrolyse. Inaugural-Dissertation, Würzburg 1901.

2) Zeitschr. f. Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel, 1899. 128.

glatter von statten geht und genauere, sowie sicherere Resultate liefert. Wenn es sich um grössere Mengen des betreffenden Metalles handelt, bekommt man mit der Kjeldahlschen Methode, wie sie Halenke empfohlen, sehr gute Resultate. Flüssige oder auch stark feuchte Stoffe sind zur Vermeidung von Ueberschäumen, ferner zur Beschleunigung der Zerstörung vorher einzudampfen, resp. zu trocknen. Je trockner die Substanz, desto glatter und rascher geht die Zerstörung von statten. Grössere Stücke sind zu zerkleinern.

Gehen wir nun zur elektrolytischen Bestimmung der Metalle über, so wäre zu erwähnen, dass die erste zusammenfassende Arbeit über deren elektrolytische Bestimmung von Laband herrührt[1]). Mebold hat nun ausser den von Laband schon behandelten Metallen (*Cu*, *Zn*, *Sn*, *Hg*) auch das Blei in seine Untersuchungen einbezogen. (Bezüglich der von anderen Autoren hier schon angewandten sonstigen Metallbestimmungs-Methoden, sowie bezüglich des Vorkommens von Metallen in Nahrungs- und Genussmitteln u. s. w. ist die Original-Dissertation zu vergleichen.)

Für Zink hat Laband die Kjeldahl-Halenkesche Zerstörungsmethode angewendet, aus der Lösung zunächst durch H_2S das *Hg* entfernt, dann aus essigsaurer Lösung das *Zn* gefällt. Der Zinkniederschlag wurde in Schwefelsäure gelöst, Eisen nach Oxydation mittels *KOH* gefällt und zur alkalischen Lösung Dinatriumphosphat gegeben und elektrolysiert. Diese Methode lieferte auch Mebold sehr gute Resultate. Laband arbeitete auch zur Fällung des Zinks nach der bekannten Zinkcyanid-Cyankalium-Methode; auch diese Methode lieferte Mebold gute Resultate. Mebold arbeitete nun ohne *HgO*-Zusatz bei der Oxydation und verwandte direkt die Sulfatlösung zur Elektrolyse, ohne das Eisen zu entfernen. In Angriff genommen wurden bei diesen Bestimmungen meist 25 g (manches Mal jedoch auch 50 bis 100 g) organische Substanz, und zwar Mehl, Fleisch, Apfelschnitte, sehr fettreiche Körper u. s. w. In einem $^3/_4$ Liter-Kolben wurden sie in zerkleinertem, eventuell noch getrocknetem Zustande mit 5 ccm einer einprozentigen Zinksulfat-Lösung versetzt und nun mit Schwefelsäure zerstört. Die erhaltene wasserhelle Flüssigkeit wurde in eine grössere Platinschale übergespült und vorsichtig zur Trockne verdampft. In der Schale hinterbleibt eine kleine Salzmasse (Zinksulfat mit Eisen, Salze aus der zerstörten Substanz und Spuren von Kieselsäure). Sollte sich der Rückstand nicht glatt in Wasser lösen, so werden einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure zugegeben und die Lösung mit Natronlauge bis zur Neutralisation, eventuell schwachen Alkalinität versetzt. Das Ganze wird direkt in die zur Elektrolyse hergerichtete Platinschale filtriert, das Filter gut nachgewaschen und die nun etwa 100 ccm betragende Flüssigkeitsmenge, um das anwesende Eisen unschädlich zu machen, nach Vortmann mit so viel Cyankalium-Lösung versetzt, dass die Metalle im Ueberschuss sich lösen; das störende Eisen wird durch Zusatz von Natronlauge in Ferrocyannatrium übergeführt und die ganze Flüssigkeitsmenge auf 150 ccm gebracht. Die Elektrolyse vollzog sich mit der von Vortmann vorgeschlagenen Stromdichte von 0,3 bis 0,6 Amp.; die Spannung betrug 5,8 bis 6 Volt, und die Ausscheidung war in $2^1/_2$ Stunden beendet. Während das Eisen in Lösung bleibt, scheidet sich das Zink als festhaftender Niederschlag an der Platinschale ab. Der hell-grau-blaue Niederschlag wird bei 100 bis 110° getrocknet und gewogen. (Zum Beweise, dass Eisen dabei nicht störend wirkt, wurde bei allen Analysen von vornherein etwas Eisenlösung zugegeben.)

Substanz	Dauer d. Zerstörung	gef. Zink
25 g Brot	8 Stunden	0,0122 g
25 „ Apfelschnitte	7 „	0,0120 „
50 „ Brot und Apfelschnitte	15 „	0,0120 „
50 „ Fleisch, Brot und Apfelschnitte	12 „	0,0121 „
25 „ Fett und Brot	7 „	0,0119 „

Analoge Resultate wurden nach den von Laband gewählten Methoden erhalten; die Zerstörung ist bei Gegenwart von *HgO* rascher — in etwa der halben Zeit — vollendet, jedoch ist das Arbeiten ohne *HgO* bis zur fertigen

1) Studien über die Bedeutung der Elektrolyse in der Forensen- und Nahrungsmittel-Chemie. Inaugural-Dissertation, München 1899 (im Druck erschienen 1901).

Analyse weniger umständlich, und gewinnt der Analytiker an Arbeitszeit, da ja das Kochen der Substanz mit Schwefelsäure bis zur Zerstörung zwar länger dauert, aber ohne denselben in Anspruch zu nehmen, dagegen die Arbeiten für Fällung von *Hg* und Entfernung von *Fe* wegfallen.

Zur Bestimmung von Kupfer hatte Laband im wesentlichen mit Salpetersäure gelaugt und aus der salpetersauren Lösung das Kupfer elektrolytisch gefällt. Mebold zerstört auch hier die organische Substanz mit konzentrierter Schwefelsäure ohne Zusatz von Sauerstoffüberträgern. Bei den Versuchen (unter Zusatz von je 5 ccm einer etwa einprozentigen Lösung von Kupfersulfat = 0,0122 g *Cu*) wurde schliesslich die wasserhelle Lösung in die Platinschale unter Nachspülen mit Wasser gebracht und die ganze Flüssigkeit vorsichtig eingedampft. Der Rückstand wurde mit Wasser verdünnt und nun direkt in die zur Elektrolyse hergerichtete Schale, unter Nachwaschen des Filters, filtriert. Die etwa 100 ccm betragende Flüssigkeit wurde auf 150 ccm verdünnt und noch 2 bis 3 ccm konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt. Bei einer Stromdichte von 1 Amp. und 2,5 bis 3 Volt Spannung war alles Kupfer bei gewöhnlicher Temperatur in $1^1/_2$ bis 2 Stunden als roter, festhaftender Niederschlag gefällt. Das Metall wurde nach dem Auswaschen mit Wasser und Alkohol im Luftbade bei 80 bis 90° getrocknet und gewogen.

Substanz	Dauer der Zerstörung	gef. Kupfer
25 g Apfelschnitte	9 Stunden	0,0120 g,
25 „ Brot und Mehl	9 „	0,0120 „
50 „ Fleisch	13 „	0,0115 „
25 „ Apfelschnitte	7 „	0,0120 „

Zinn bestimmte Laband unter Zerstörung der organischen Substanz nach Kjeldahl-Halenke, Fällung mit Schwefelwasserstoff, Trennung von Zinn- und Quecksilbersulfid mit Ammonpolysulfid und Elektrolyse der Ammoniumsulfostannat-Lösung nach Engels. Diese Methode ist in diesem Falle sicher die bequemste, doch machte Mebold bei Uebungsanalysen mit reinen Zinnlösungen die Erfahrung, dass die Abscheidung des Zinns aus einer Lösung von saurem Ammoniumoxalat (Classen und von Reiss) bedeutend bessere Resultate liefert; man vermeidet auch das Auftreten des unangenehmen H_2S-Geruches. Zur Elektrolyse wurden je 5 ccm einer etwa einprozentigen Zinnchlorür-Lösung genommen und erhalten aus

a) Ammonsulfostannat-Lösung	b) saurer Ammonoxalat-Lösung
0,0360 g,	0,0333 g,
0,0339 „	0,0330 „
0,0336 „	0,0332 „
0,0350 „	0,0330 „
0,0353 „	0,0333 „

Bei der Methode a wurde, laut Vorschrift, mit einem Strom von 1 Amp. bei 3,5 bis 4 Volt Spannung die auf 50 bis 60° erwärmte Flüssigkeit elektrolysiert. Die Zeitdauer ist 1 Stunde. Der Metallniederschlag war stahlgrau, blank und festhaftend. Bei der Methode b wurde ein Strom von 0,3 bis 0,4 Amp. bei 2,8 bis 3,5 Volt Spannung durch die Lösung geschickt, und war das Zinn nach 8 Stunden als silberglänzender, sehr festhaftender Beschlag abgeschieden. In beiden Fällen wurde die Schale mit Wasser und Alkohol ausgewaschen, bei 80 bis 90° getrocknet und dann gewogen.

Beim Zerstören von zinnhaltigen Nahrungsmitteln durch Kochen mit konzentrierter Schwefelsäure zeigte sich nun, dass zur Erzielung einer wasserhellen Flüssigkeit eine ziemlich beträchtlichere Zeit notwendig ist. Dasselbe ergab sich auch für bleienthaltende Massen. Auch etwas mehr Schwefelsäure als die fünffache Menge ist in beiden Fällen von günstigem Einfluss. Analog dem für *Cu* und *Zn* beobachteten Verfahren wurde auch bei *Sn* versucht, den erhaltenen zinnhaltigen Rückstand nach dem Abdampfen der wasserhellen Zerstörungsflüssigkeit in Lösung zu bringen und aus Oxalatlösung (wie oben) zu scheiden. Alle Versuche jedoch, das Metall quantitativ aus dem Abdampfungsrückstand in Lösung zu bringen, scheiterten an dem Umstand, dass hier das Zinn jedenfalls in Form von Oxydul- und Oxydverbindung, vielleicht auch in Form von Zinnsäure vorhanden ist, von welchen sich jede gegen die verschiedenen Lösungsmittel verschieden verhält. Zu dieser Annahme berechtigen die Thatsachen, dass in allen Fällen von den betreffenden Lösungsmitteln etwas Zinn aufgenommen wurde, in dem abfiltrierten Rückstande aber durch Schmelzen

mit Cyankalium stets noch beträchtliche Mengen des Metalls zu konstatieren waren. In vielen Fällen ging in das Lösungsmittel gerade die Hälfte der zugesetzten Zinnmenge über, die andere Hälfte konnte im Rückstande nachgewiesen werden. Die Unmöglichkeit, Zinn auf diese Weise quantitativ elektrolytisch zu bestimmen, ist jedenfalls durch den Einfluss der organischen Substanz bei dem langen Kochen mit der Schwefelsäure bedingt.

Es wurde deshalb schliesslich die Methode dahin abgeändert, dass die erhaltene Zerstörungsflüssigkeit nur auf etwa 10 ccm abgedampft, dann mit Wasser auf etwa 250 ccm ergänzt und nun aus der etwa 70° warmen Flüssigkeit das Zinn mit H_2S gefällt wurde. Der Niederschlag wurde nach dem Abfiltrieren in Ammoniumpolysulfid-Lösung aufgenommen und die Ammonsulfostannat-Lösung (wie oben) elektrolysiert.

Substanz	Dauer der Zerstörung	gef. Zinn
25 g Apfelschnitte	13 Stunden	0,0335 g,
25 „ Schinkenfett mit Brot gemengt	14 „	0,0306 „
25 „ Apfelschnitte	9 „	0,0286 „
50 „ Mehl	21 „	0,0349 „

Zur Bestimmung von Blei in Nahrungsmitteln wurden je 25 bis 50 g Substanz (5 ccm einer etwa einprozentigen Bleinitrat-Lösung enthaltend) mit der entsprechenden Menge konzentrierter Schwefelsäure gekocht, bis die Flüssigkeit wasserhell geworden war. (Bei Gegenwart von grossen Mengen ist selbstverständlich die Methode kaum anwendbar, da sich Blei nur in kleinen Mengen in heisser konzentrierter Schwefelsäure löst.) Die wasserhelle Lösung wurde wieder vorsichtig eingedampft und der Rückstand mit etwa 30 ccm einer 33⅓ prozentigen Ammonacetat-Lösung, die etwas überschüssiges Ammoniak enthielt, ausgezogen. Aus dem mit Essigsäure angesäuerten Filtrate wurde das Blei mit H_2S gefällt und das PbS in 20 bis 30 ccm 20 prozentiger Salpetersäure gelöst. Die Lösung wurde nach Zusatz weiterer 20 ccm Salpetersäure nach dem Verdünnen auf 150 ccm bei 0,2 bis 0,6 Amp. und 2 bis 2,4 Volt elektrolysiert. Die Abscheidung des Bleisuperoxyds an der Anode ist in 2 bis 2½ Stunden beendet; der Niederschlag hat goldgelbe bis rötliche Farbe und ist stets wasserhaltig, wird deshalb bei 180 bis 200° im Luftbade getrocknet. (Mit 0,866 multipliciert, ergiebt das Superoxyd die ihm entsprechenden Bleimengen.) Mittels dieses Luckowschen Verfahrens kann natürlich auch die gleichzeitige Trennung des Bleis vom Quecksilber bei Anwendung der Halenkeschen Zerstörungsmethode verbunden werden.

Die Elektrolyse von je 5 ccm der reinen Bleinitrat-Lösung hatte ergeben:

0,0320 g PbO_2 = 0,0277 g Pb,
0,0325 „ „ = 0,0281 „ „
0,0327 „ „ = 0,0283 „ „
0,0323 „ „ = 0,0279 „ „

Zum Beweise, dass durch 33⅓ prozentige Lösung von essigsaurem Ammon das Bleisulfat quantitativ gelöst werde, wurden je 5 ccm der Lösung mit SO_4H_2 abgeraucht, der Rückstand in Ammonacetat aufgenommen u. s. w. Es wurden erhalten:

0,0322 g PbO_2 = 0,0278 g Pb,
0,0326 „ „ = 0,0282 „ „
0,0323 „ „ = 0,0279 „ „

Bei Untersuchung der, wie oben angegeben, mit Bleinitrat gemischten Nahrungsmittel wurden erhalten:

Substanz	Dauer der Zerstörung	gef. Superoxyd	entsprechend Blei
25 g Apfelschnitte	10 Stunden	0,0312 g	0,0270 g,
50 „ Brot	16 „	0,0306 „	0,0264 „
25 „ Fleisch	9 „	0,0313 „	0,0271 „
50 „ Apfelschnitte	18 „	0,0307 „	0,0265 „
25 „ Mehl	10 „	0,0310 „	0,0268 „

Bei Versuchen zur Bestimmung von Quecksilber endlich, das wohl nur in forensen Fällen vorkommen dürfte, wurden die betreffenden Substanzen (mit je 5 ccm einer etwa einprozentigen Quecksilberchlorid-Lösung versetzt) durch Kochen mit konzentrierter Schwefelsäure zerstört; die wasserhelle Flüssigkeit wurde in einer Platinschale auf 3 bis 5 ccm abgedampft. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt, die Lösung in die Elektrolysierschale filtriert und auf 150 ccm aufgefüllt. Nach den Angaben von Classen und Ludwig wurde mit 0,6 bis 1 Amp. und 3,5 bis 5 Volt elektrolysiert; das

Quecksilber ist in 2 bis $2^1/_2$ Stunden abgeschieden und haftet bei diesen kleinen Mengen fest an der Schale. Nach dem Waschen mit Wasser wird im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

Analysen mit je 5 ccm der reinen Quecksilberlösung hatten ergeben:

0,0324 g
0,0332 „
0,0331 „
0,0333 „

im Mittel 0,0330 g *Hg*.

Nach Zerstörung organischer Substanz wurden nur erhalten:

Substanz	Dauer der Zerstörung	gef. *Hg*
25 g Apfelschnitte	8 Stunden	0,0237 g,
25 „ Brot	7 „	0,0248 „
25 „ Fleisch	7 „	0,0230 „

Dieses Minus ist wahrscheinlich auf die bei der Kjeldahlschen Methode beobachtete und berücksichtigte Bildung von Quecksilberamido-Verbindungen zurückzuführen. Es wäre also das Quecksilber gegebenenfalls als Sulfid zu fällen!

Herr Dr. **H. Ley**-Würzburg:

ELEKTROCHEMISCHE KONSTITUTIONSBESTIMMUNGEN AN SILBERSALZEN.

(Gemeinschaftlich bearbeitet mit K. Schaefer.)

Die Frage nach der Bindung des Metalls in den Salzen tautomer reagierender Wasserstoffverbindungen ist für manche Probleme der organischen und anorganischen Chemie von Bedeutung. Einige wichtige stickstoffhaltige Repräsentanten tautomerer Verbindungen sind in der folgenden Tabelle aufgezählt:

Anionen:

Säureamide:
$R^I \cdot CO \cdot NH_2$ $\quad R\cdot C\langle{}^{O-}_{NH}$ $\quad R\cdot C\langle{}^{O}_{NH-}$

Säureimide:
$R^{II}(CO)_2NH$ $\quad R^{II}\langle{}^{C-O-}_{CO}\rangle N$ $\quad R^{II}\langle{}^{CO}_{CO}\rangle N-$

Salpetr. Säure:
HNO_2 $\quad O=N-O-$ $\quad {}^{O}_{O}\rangle N-$

Cyansäure:
$HOCN$ $\quad N\equiv C-O-$ $\quad O=C=N-$

Bei allen diesen Wasserstoffverbindungen sind zwei Reihen von Anionen denkbar. Bei den Salzen kann man also in allen Fällen zwischen einer Metallsauerstoff- und Metallstickstoffbindung schwanken. Höchst wahrscheinlich ist nun in den Salzen der stark elektropositiven Alkalimetalle letzteres an Sauerstoff gebunden, während alle Beobachtungen dafür sprechen, dass in den Quecksilbersalzen der Säureamide und Säureimide infolge der grossen Atomaffinität des Quecksilbers zum Stickstoff Metallstickstoffverbindungen vorliegen [1]).

1) Vergl. H. Ley und H. Kissel, Berl. Ber. 32, 1357, 35, 1309, Kieseritzki, Zeitschr. f. physik. Chem. 28, 385.

Aehnliches könnte man auch bei den für die organische Chemie weit wichtigeren Silberverbindungen der genannten Säuren vermuten. Silber und Quecksilber zeigen ja als Nachbarn die Spannungsreihe in elektrochemischer Hinsicht manche Aehnlichkeiten.

Die Frage nach der Konstitution der Metallsalze kann nun mit Hilfe des Nernstschen Prinzips der Löslichkeitsverminderung von einem gewissen neuen Gesichtspunkte behandelt werden, indem dieses Prinzip zu entscheiden gestattet, ob zwei Salze gleiche Konstitution, d. h. in wässriger Lösung gleiches Anion besitzen oder nicht. Haben wir ein schwer lösliches Salz, MeA' in gesättigter Lösung, wo A' das Anion der tautomer reagierenden Wasserstoffverbindung ist und fügen eine bestimmte Menge des leicht löslichen Alkalisalzes der Verbindung hinzu, so wird die Löslichkeit des Salzes MeA' stark und zwar in berechenbarer Weise zurückgehen, falls die beiden Salze gleiche Konstitution besitzen, während die Löslichkeit des Salzes wenig geändert wird, falls die Anionen verschieden sind. Da nun die Alkalisalze der meisten tautomer reagierenden Wasserstoffverbindungen Metall-Sauerstoffverbindungen sind, ermöglicht das genannte Prinzip — um die Aufgabe schärfer zu präzisieren — einen Vergleich der Alkalisalze mit anderen, z. B. Schwermetallsalzen hinsichtlich ihrer Konsitution.

Wir haben nun diese Methode auf einige Silbersalze angewendet und zur Bestimmung der Löslichkeitserniedrigung wegen der Schwer-

löslichkeit der meisten Silbersalze die elektrometrische Methode benutzt. Man wird in diesem Falle die E. M. K. von Konzentrations-Ketten folgender Art zu messen haben:

$$Ag \mid AgA' + \underset{C_1}{NaA'} \mid \underset{C_2}{NaA'} + AgA' \mid Ag$$

wo C_1 und C_2 die Konzentrationen der zugefügten Anionen A' (in Form der Alkalisalze) bedeuten. Sind die Anionen beider Salze verschieden, so muss die E. M. K. der Kette in der Nähe von Null liegen, bei grosser Schwerlöslichkeit des Silbersalzes werden verschiedene Ketten keine unter sich gut übereinstimmenden Werte geben.

Im Falle der Gleichheit der Anionen des Silber- und Alkalisalzes wird die E. M. K. nach den Nernstschen Formeln berechenbar sein, und zwar nach

der Formel: $\pi = \frac{RT}{n} \cdot ln \frac{C_1}{C_2}$ wenn das Silbersalz sehr schwer löslich ist. Ist das Silbersalz weniger schwer löslich, so geht das Löslichkeitsprodukt noch in die Formel ein:

$$\pi = \frac{R \cdot T}{n} \, ln \frac{\sqrt{L + \frac{C_1^2}{4}} + \frac{C_1}{2}}{\sqrt{L + \frac{C_2^2}{4}} + \frac{C_2}{2}},$$

wo L das aus der Löslichkeit des Silbersalzes in reinem Wasser zu berechnende Löslichkeitsprodukt ist. Zur Untersuchung gelangten vorläufig: 1. das Silbersalz des Saccharins, eines Repräsentanten der Säureimide:

$$C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} SO_2 \\ CO \end{matrix} \right\rangle NH,$$ welches u. a. die Ionen

$$\left[C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} SO - O - \\ CO \end{matrix} \right\rangle N \right]' \text{ und } \left[C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} SO_2 \\ CO \end{matrix} \right\rangle N \right]' -$$

liefern kann, 2. Silbernitrit, 3. Silberrhodanid, das schwefelhaltige Analogon des Cyanats. Die Versuchsergebnisse sind in folgender Tabelle untergebracht:

Art der Kette[1]		C_1	C_2	L	Temp.	π beob.	π ber.
$Ag \mid Ag$-Sacch. Na-Sacch. in 0,5 n $NaNO_3$	0,5 $NaNO_3$	0,084	0,0093	2,6×10−6	25°	0,047	0,055
$Ag \mid AgNO_2 \cdot NaNO_2$ in 1,0 n $NaNO_2$	1,0 $NaNO_3$	0,079	0,0087	3,4×10−4	18°	0,032 0,029	0,032
$Ag \mid AgSCN \cdot KSCN$ in 1,0 n KNO_3	1,0 KNO_3	0,084	0,0093	sehr klein	18°	0,059 0,058	0,055

In allen drei Fällen stimmen die beobachteten und berechneten Werte der E. M. K. ziemlich befriedigend überein, woraus der Schluss zu ziehen ist, dass das alleinige Vorkommen der Stickstoff-Formen bei den Silbersalzen ausgeschlossen ist, was aus rein chemischen Thatsachen früher von Tafel und neuerdings von W. Wislicenus geschlossen wurde. Es ist aber die Möglichkeit nicht ausgeschlossen dass in der Lösung der Silbersalze ein Gleichgewichtszustand zwischen beiden Formen vorhanden ist. Besonders beim Silbernitrit scheint die abnorm kleine Dissociation des Salzes in konzentrierter Lösung für einen derartigen Gleichgewichtszustand zu sprechen. In dieser Richtung sollen die Versuche fortgesetzt werden.

Würzburg. Chemisches Institut der Universität.

1) Zur Vermeidung grösserer Berührungsspannungen — es wurde auch die freie Energie der in der Kette verlaufenden Reaktionen ermittelt — wurde nach dem Vorgange von Nernst und Bugarszky das leicht lösliche Salz z. B. $NaNO_2$ in einer konzentrierten Lösung eines indifferenten Salzes z. B. $NaNO_3$ gelöst und diese Flüssigkeit zwischen beide Elektroden geschaltet. Dadurch wird allerdings der Dissociationsgrad der untersuchten Na-Salze etwas geändert, das Verhältnis $\frac{C_1}{C_2}$ höchst wahrscheinlich jedoch nur wenig.

SPRECHSAAL.

Ein elektrochemischer Versuch von Berzelius.

Herr Dr. Alfred Coehn berichtet in seinem Vortrage „Ueber elektrolytische Darstellung von Legierungen" (diese Zeitschrift **8**, 591 [1902]) über Versuche, das Ammonium und andere Metalle von hoher Lösungstension anstatt an einer Kathode von Quecksilber, an einer anderen flüssigen metallischen Kathode abzuscheiden. Er findet, dass an geschmolzenem Woodschen Metall sich weder eine Ammonium-, noch eine Natriumlegierung bildet, obwohl an Quecksilber bei noch höherer Temperatur Natrium- und sogar Ammoniumamalgam entsteht. Er schliesst daraus, dass es nicht der flüssige Zustand des Quecksilbers ist, welcher es zur Vereinigung mit den Alkalimetallen befähigt.

Es erscheint mir nicht überflüssig, an einen ähnlichen Versuch zu erinnern, den der grosse Analytiker Berzelius vor bald einem Jahrhundert angestellt hat. In der zweiten Hälfte seiner berühmten Abhandlung: „Versuch, die bestimmten und einfachen Verhältnisse aufzufinden, nach welchen die Bestandteile der unorganischen Natur miteinander verbunden sind" (Gilberts Annalen **37**, 415 ff. [1811]; Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften **35**, 54 ff.) teilt Berzelius mit, wie er sich die metallische Basis des Kali und des Natron durch Elektrolyse einer gesättigten Alkalilauge dargestellt habe. Er findet, dass nur bei Anwesenheit von Quecksilber am — Pole Kalium abgeschieden wird. Mit Erstaunen erfährt er, dass auch Davy mit einer 30 mal kräftigeren Säule aus den alkalischen Erden erst dann deutlich die Metalle erhielt, als er Quecksilber mit ins Spiel brachte.

Um festzustellen, ob das Quecksilber nur durch Ansammlung der so äusserst kleinen Metallteile wirke, die am — Leiter entbunden und durch die Gasentwicklung umhergeworfen werden, macht Berzelius mit einer anderen flüssigen Metallkathode einen Versuch, und zwar mit der leichtflüssigen Mischung von Wismut mit Blei[1]) und Zinn (Roses oder d'Arcets Metall) und erhält keine Spur von Kalium. Um zu prüfen, ob die hohe Temperatur die Schuld trage, stellt er unter den gleichen Umständen den Versuch mit Quecksilber an und erhält erhebliche Mengen von Kaliumamalgam.

Schon früher hatte er vergeblich versucht, die Ammoniumbasis aus einer kochend heissen Salmiaklösung an einer Kathode aus Roseschem Metall abzuscheiden.

Wegen der interessanten Einzelheiten empfehle ich eine Durchsicht der durch Ostwald leicht zugänglich gemachten Abhandlung (Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften **35**).

Charlottenburg, 16. August 1902.

Dr. Kurt Arndt.

1) Im Original steht irrtümlich Zink.

GESCHÄFTLICHE MITTEILUNGEN.

In der Deutschen Export-Revue wird wiederum nachdrücklich vor der sogenannten „schwarzen Bande" in Holland gewarnt. Es ist das eine Gesellschaft von Geschäftsleuten und Firmen, die mit vorzüglichen Referenzen von anderen Firmen (die natürlich auch dazu gehören) und Bankhäusern (die nicht existieren) Bestellungen, vorzugsweise nach Deutschland, machen, aber die Lieferungen nie bezahlen. Es ist daher gefährlich, in Holland ohne Agenten zu arbeiten. Die holländische Polizei müht sich ab, der Gesellschaft das Handwerk zu legen, es sind bereits viele im Zuchthaus untergebracht, aber es kommen fortgesetzt neue Schwindeleien vor. Wir wissen zwar nicht, ob der Einsender der Notiz in der Export-Revue die schwarze Bande nicht zu schwarz gemalt hat, jedenfalls ist aber wohl Vorsicht geboten.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie (früher Deutsche Elektrochemische Gesellschaft).

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Landtagsabgeordneten Dr. H. T. Böttinger, Elberfeld, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Bunsen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit, und zwar nach dem Auslande unter Kreuzband, nach dem Inlande ohne solches, wie bei Tageszeitungen. Die Nachlieferung fehlender Nummern ist deshalb im Inlande möglichst bald bei der Bestell-Postanstalt nachzusuchen, ebenso ist diese — wie auch die Geschäftsstelle — von Adressenänderungen zu benachrichtigen. Etwaige weitere Mitteilungen über fehlende Hefte, insbesondere vom Auslande, sind an die Geschäftsstelle zu richten.

Adressenänderungen.

Nr. 120. Straub, jetzt: Nürnberg, Meuschelstr. 70, I.
„ 121. Oppenheim, jetzt: A.-G. für Anilinfabrikation, Berlin SO. 36.
„ 132. Martins, jetzt: Berlin, Voss-Strasse 12.
„ 149. Hoffmann, jetzt: Berlin SW. 68, Lindenstr. 5.
„ 223. Rohrbeck, jetzt: Berlin, Karlstrasse 20a.
„ 245. v. Bucher, jetzt: Wien XIII, Baumgartenstr. 58.
„ 309. Weise, Civilingenieur, Weida.
„ 414. Die Mitgliedschaft des Herrn Netto ist auf die Metallurgische Gesellschaft, A.-G., Frankfurt a. M., übergegangen.
„ 489. Buchner, jetzt: Vorstand der elektrochem. Abt. von C. F. Boehringer & Söhne, Mannheim, Prinz Wilhelm-Strasse 6.
„ 585. Schwarzenauer, jetzt: Bernburg, Solvayhall.
„ 613. Freund, jetzt: Frankfurt a. M., Stiftstrasse 32.
„ 707. Plank, jetzt: Berlin W., Achenbachstrasse 1.
„ 725. Taussig, jetzt: Zürich, Hottinger Strasse 2.
„ 738. Fischer, jetzt: Freiburg i. B., Gartenstrasse 16.
„ 766. Panchaud de Bottens, jetzt: Dr. phil.
„ 782. König, jetzt: Greifswald, Domstrasse 10.
„ 797. Just, Dr., jetzt: Loschwitz, Pillnitzer Str. 63.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

// ZEITSCHRIFT

FÜR

ELEKTROCHEMIE.

Herausgegeben

von der Deutschen Bunsen Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie
(früher Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft)

unter Leitung von

Prof. Dr. R. ABEGG-Breslau.

Verlag von WILHELM KNAPP in Halle a. S.

Nr. 37. 11. September 1902. VIII. Jahrgang.

Die Zeitschrift für Elektrochemie erscheint wöchentlich einmal an jedem Donnerstag im monatlichen Umfang von etwa 8 Bogen. Das Abonnement kostet vierteljährlich Mk. 5,—. Für Mitglieder der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft kostenfrei. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post (Post-Zeitungs-Katalog Nr. 8485), sowie die Verlagsbuchhandlung von Wilhelm Knapp in Halle a. S., Mühlweg 19, entgegen; Inserate werden für die dreigespaltene Petitzeile mit 30 Pfg. berechnet. Bei Wiederholungen tritt Ermässigung ein.

Die Adresse der Redaktion für Manuskripte u. s. w. ist: Professor Dr. R. Abegg, Breslau, Kaiser Wilhelmstrasse 70. Alle **geschäftlichen Zusendungen** werden an Herrn Privatdozent Dr. H. Danneel, Aachen, Theresienstrasse 19, erbeten. Von Originalarbeiten werden, wenn andere Wünsche **auf den Manuskripten** oder **Korrekturbogen** nicht geäussert werden, den Herren Autoren 25 Sonderabdrücke zugestellt.

Inhalt des siebenunddreissigsten Heftes.

Namen- und Sach-Register.

(Fortsetzung umseitig.)

Bei der Redaktion eingegangene Abhandlungen:

Walther Löb: Ueber die pyrogene Bildung von Anthranilsäure aus *o*-Nitrotoluol (2. 9.). — Walther Löb: Notiz über die pyrogene Darstellung von Diphenyl mittels des elektrischen Stromes (2. 9.). — Walther Löb: Ueber den Einfluss des Kathodenmaterials bei der elektrolytischen Reduktion aromatischer Nitrokörper (2. 9.).

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 37. 11. September 1902. VIII. Jahrgang.

DIE ELEKTROLYSE VON GESCHMOLZENEM ÄTZNATRON UND ÄTZKALI

Von *M. Le Blanc* und *J. Brode*.

(Physikalisch-chemisches [elektrochemisches] Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.)

Erste Mitteilung: Die Elektrolyse von geschmolzenem Aetznatron.

I. Einleitung.

Trotzdem das Patent von Castner[1]), das zuerst die Möglichkeit der elektrolytischen Herstellung von Natrium in grösserem Maassstabe bot, bereits seit elf Jahren bekannt ist und heutzutage Natrium metallicum nur durch Elektrolyse, und zwar hauptsächlich durch Elektrolyse von Aetznatron nach dem eben erwähnten Castnerschen Verfahren oder nach dem Verfahren der Aluminium-Industrie-Aktiengesellschaft Neuhausen, das eine Berührungselektrode bevorzugt[2]), hergestellt wird, so sind die Vorgänge bei der Elektrolyse noch keineswegs klargelegt. In der angezogenen Patentschrift von Castner z. B. steht folgende Stelle: „Wenn ein passender elektrischer Strom durch das geschmolzene Aetzalkali *E* streichen gelassen wird, welches auf einer sehr niedrigen Temperatur erhalten wird, so wird das in dem Aetzalkali enthaltene Wasser zersetzt und in seine Elemente, Wasserstoff und Sauerstoff, zerlegt, die beziehentlich an der negativen und positiven Elektrode abgegeben werden, wobei Sauerstoff oder ein Gemisch von Sauerstoff und Wasser an dem positiven Pole abgegeben wird, während das Alkalimetall und Wasserstoff oder das Alkalimetall allein an dem negativen Pole abgegeben werden. In dem beschriebenen Apparat steigt das Alkalimetall (welches viel leichter als das Aetzalkali ist) zusammen mit dem Wasserstoff an der negativen Elektrode hoch u. s. w."

Die Ausdrucksweise Castners lässt an Deutlichkeit manches zu wünschen übrig, er vermeidet es offenbar, eine bestimmte Ansicht zu äussern, und lässt es unentschieden, ob an der positiven Elektrode Sauerstoff und an der negativen Natrium und Wasserstoff, oder an der positiven Sauerstoff und Wasser und an der negativen nur Natrium entsteht.

Auch die von Castner geschilderten Vorgänge, die eintreten, wenn Aetznatron beträchtlich höher als zum Schmelzpunkt erhitzt wird, sind nicht ohne weiteres verständlich. Er schreibt: „Bei Temperaturen, die den Schmelzpunkten entsprechen, absorbiert sowohl Aetznatron wie Aetzkali, während sie der Elektrolyse ausgesetzt werden, bis zu einem gewissen Grade sowohl das Alkalimetall, wie Sauerstoff, und selbst schon bei geringeren Temperaturerhöhungen nimmt dieses Absorptionsvermögen schnell zu und wird schliesslich bei einer höheren Temperatur so gross, dass die Produkte der Elektrolyse ebenso schnell absorbiert werden, als sie sich bilden, so dass praktisch eine Zersetzung nicht erhalten wird."

Castner konstatiert hiermit, dass bei höheren Temperaturen eine Zersetzung nicht mehr erfolgt und natürlich auch jede Gasentwicklung aufhört. Als Grund dafür giebt er die schnelle Absorption der Elektrolysenprodukte an. Nicht ohne weiteres verständlich ist aber das Verschwinden des Wasserstoffs, mag dieser nun primär an der Kathode oder sekundär durch Einwirkung von Natrium auf das an der Anode gebildete Wasser entstehen; man kann doch nicht gut annehmen, dass die Schmelze auch für Wasserstoff ein derartiges Absorptionsvermögen hat; auch die angenommene riesige Absorption von Sauerstoff bedarf der Erklärung.

Vor Castner haben sich unseres Wissens nach nur noch Davy und Janeczek eingehender mit diesen Vorgängen beschäftigt.

Davy[1]) sagt folgendes: „Bei allen Zersetzungen zusammengesetzter Körper, welche ich bis dahin untersucht hatte, waren stets die verbrennlichen Basen an der negativen Oberfläche des elek-

---

1) D. R.-P. Nr. 58121 vom 28. August 1890. Ausgelegt am 6. August 1891. Ueber Natriumgewinnung siehe auch Antwort 15, Zeitschr. f. Elektroch. **8**, 412, 1902.

2) Rathenau und Suter, D. R.-P. Nr. 96672 vom 15. März 1896.

1) Ostwalds Klassiker Nr. 45, S. 55 u. f.

trischen Kreises entbunden worden, während der Sauerstoff an der positiven Oberfläche zum Vorschein kam oder dort in Verbindungen trat. Es war daher der natürlichste Gedanke, dass bei der Einwirkung der Elektrizität auf die Alkalien die neuen Substanzen ganz auf ähnliche Weise erzeugt werden.

Ich habe mehrere Versuche in einem mit Quecksilber gesperrten Apparate, aus welchem die äussere Luft ausgeschlossen war, angestellt, die mir zu Beweisen dienen, dass die Sache sich in der That auf diese Art verhält. Wenn man nämlich festes Kali oder Natron, die so viel Feuchtigkeit eingesogen haben, dass sie leitend sind, in Glasröhren verschliesst, welche mit Platindrähten versehen, und vermöge derselben in den Kreis eines Trogapparats gebracht sind, so entstehen die neuen Substanzen an den negativen Metallflächen, und das Gas, welches sich während dessen an der positiven Metallspitze entbindet, ist ganz reines Sauerstoffgas, wie die sorgfältigste und genaueste Prüfung mir bewiesen hat. An der negativen Oberfläche erscheint gar kein Gas, ausser wenn Wasser im Ueberfluss da ist."

Weiterhin äussert sich Davy noch über die Rolle des Wassers: „Bei den analytischen Versuchen war kein anderer Körper als die Alkalien und ein wenig Feuchtigkeit im Spiele, und letztere scheint nur insofern wesentlich zu dem Resultate mitzuwirken, als sie das Alkali an der Oberfläche leitend macht. Denn die neuen Substanzen entstehen erst dann, wenn das trockene Innere zu schmelzen anfängt, und es erfolgt eine Explosion, so oft sie durch das geschmolzene Alkali bis zur feuchten und heissen Oberfläche herauf steigen; sie lassen sich ferner nicht mit krystallisiertem Alkali erhalten, welches immer viel Wasser enthält; endlich beweist auch der Erfolg beim Elektrisieren von glühendem Kali, worin sich keine merkbare Menge von Wasser befindet, dass das Entstehen dieser Substanzen von der Gegenwart des Wassers unabhängig ist."

Davy hat als Elektrolysenprodukte nur Alkalimetall und Sauerstoff bemerkt. Einigermaassen auffällig ist das gänzliche Fehlen von Wasserstoff, trotzdem doch das Alkali, wie oben ausdrücklich bemerkt, Feuchtigkeit enthielt, und jedesmal eine Explosion erfolgte, so oft das Metall an die Oberfläche kam! Es scheint, als ob die Explosion daher stammte, dass der auftretende Wasserstoff sich mit dem Sauerstoff wieder zu Wasser vereinigte. Hält man dies für wahrscheinlich[1]), dann würde ja Wasserstoff thatsächlich aufgetreten und nur durch zufällige Umstände der Beobachtung entzogen worden sein, und es erhebt sich wieder die Frage: Ist der entwickelte Wasserstoff primär oder sekundär, stammt er aus dem Wasser oder aus dem geschmolzenen Aetznatron? Hierüber geben die schönen Versuche von Davy keinen Aufschluss.

Janeczek[2]) giebt an, dass er wasserfreies, geschmolzenes Aetzkali längere Zeit in einer geschlossenen Silberröhre elektrolysiert und die entwickelten Gase analysiert habe. Er fand, in gewissem Gegensatz zu Davy, Wasserstoff und Sauerstoff und bemerkte ausserdem, dass sich Wasserdampf kondensierte, woraus er den Schluss zog, dass an der Anode Hydroxylionen entladen werden, die Wasser und Sauerstoff geben, während er die Entstehung des Wasserstoffes auf die Einwirkung des gebildeten Kaliums, „auf das geschmolzene Aetzkali", zurückführte. Nach dieser Ansicht würde man als wahrscheinlich erachten müssen, dass die Reaktion nach der Gleichung $KOH + K = K_2O + H$ vor sich geht, dass demgemäss in geschmolzenem, wasserfreiem Aetzkali H-Ionen in ziemlicher Menge vorhanden sind und dass auch an der Kathode Wasserstoff, wenigstens zum Teil, primär entwickelt werden kann. Schon hier möchten wir jedoch bemerken, dass weder die Versuche Janeczeks noch seine Schlussfolgerungen einwandsfrei sind.

Ausserdem liegen neuerdings nur noch gelegentliche kurze Aeusserungen über den Prozess der Alkalielektrolyse vor. So spricht Borchers[3]) von dem sehr teuren Rohstoff (Aetznatron), „welcher neben Metall auch Wasserstoff liefert". Ostwald sagt in den Grundlinien der anorganischen Chemie[4]): „An der Anode entweicht

1) Kleine Explosionen bei der Aetznatronelektrolyse kommen im Grossbetriebe ausserordentlich häufig vor; auch bei Laboratoriumsversuchen mit eingekapselten Elektroden haben wir sie beobachtet.

2) Berl. Ber. **8**, 1018, 1875. Siehe auch Dammer, Handb. der anorgan. Chemie II (2), 14.

3) Elektrometallurgie, 2. Aufl., S. 58.

4) S. 480.

Sauerstoff, an der Kathode bildet sich Natrium und Wasserstoff."

Bei dieser Sachlage schien es uns wünschenswert, neue Versuche zur weiteren und womöglich endgültigen Klärung der angedeuteten Vorgänge anzustellen.

II. Bestimmung der Zersetzungswerte in geschmolzenem Aetznatron[1]).

a) Bestimmung der Gesamtpolarisation beider Elektroden.

Wir begannen mit der Bestimmung der Zersetzungswerte nach der von dem einen von uns angegebenen Methode[2]). Ein, bezw. zwei Akkumulatoren waren durch einen Konstantandraht von etwa 10 Ohm Widerstand geschlossen, ein darauf verschiebbarer Schleifkontakt ermöglichte die Abnahme der gewünschten Spannungen, die an die Versuchszelle angelegt wurden. Mit der Versuchszelle im gleichen Stromkreise befand sich noch ein D'Arsonval-Galvanometer von Keiser & Schmidt, dessen Widerstand 105 Ohm betrug. Da seine Empfindlichkeit viel zu gross war, so wurden Nebenschlüsse von passendem Widerstand angelegt; späterhin wurde das Galvanometer durch ein geaichtes, aperiodisches Milliampèremeter von Siemens ersetzt. Unmittelbar an beide Elektroden war zur genauen Spannungsmessung ein Siemens-Voltmeter mit 292,8 Ohm Widerstand zugeschaltet; der durch das Voltmeter fliessende Strom wurde berücksichtigt, während der zwischen den Elektroden im Elektrolyten erfolgende Spannungsabfall, wie besondere Versuche zeigten, zu vernachlässigen war. Als Elektroden dienten 2 mm starke Nickeldrähte, die etwa 2 cm tief in die Schmelze eintauchten und meistens etwa 7 cm voneinander entfernt waren.

Das Nickel erwies sich entgegen der Meinung von Sacher (l. c.)[3]) als ausgezeichnetes Elektrodenmaterial und wird weder als Anode noch als Kathode in merkbarer Weise angegriffen. Zwei Versuche haben uns davon überzeugt: Einmal dienten zwei Nickelbleche von je 6 qcm einseitiger Oberfläche zwei Stunden lang als Elektroden in geschmolzenem Aetznatron bei 1,5 Amp. Stromstärke, also ziemlich niederer Stromdichte. Beide zeigten nur eine Gewichtsänderung von je 2 mg; die Anode hatte einen schwärzlichen Anflug. Sodann gebrauchten wir zwei Nickeldrähte, die 2 mm stark waren und etwa 2 cm tief in die Schmelze tauchten, als Elektroden. Die Stromstärke betrug 3 Amp. bei 3,5 Volt Klemmenspannung; die Elektroden waren etwa 2 cm voneinander entfernt. Der Versuch dauerte zwei Stunden bei 340°. Die Gewichtsänderung der Elektroden lag nahezu innerhalb der Versuchsfehler: die Anode liess eine Abnahme von 0,5 mg, die Kathode eine Zunahme von 1,0 mg erkennen.

Als Elektrolysiergefäss diente ein Nickeltiegel, der etwa 500 g $NaOH$ fasste und 8 cm hoch war; er stand in einem Salpeterbade (Gemisch von Kalium- und Natriumsalpeter), wodurch genügende Temperaturkonstanz erzielt wurde.

In folgendem seien einige Messungsreihen gegeben. In der ersten Reihe steht die Spannung zwischen den beiden Elektroden in Volt, in der zweiten Reihe die aus den zugehörigen Galvanometerausschlägen berechneten Milli-Amp.; letztere sind etwa $1/2$ Minute nach jeder neuen Einstellung abgelesen worden. Durch besondere Versuche konnten wir die schon früher gemachten Beobachtungen bestätigen[1]), „dass aus zusammengehörigen Ablesungen, die zu verschiedenen Zeitpunkten nach Einschaltung der E. M. K. (e) ausgeführt wurden, stets äusserst ähnliche Kurven erhalten werden, welche senkrecht zur e-Axe gegeneinander verschoben sind und daher alle bei demselben e-Werte die Unstetigkeitsstellen, die Zersetzungspunkte, zeigen".

Das gebrauchte Aetznatron war Handelsware, bezeichnet mit Natrium hydricum depuratum, in Stücken[2]). Es enthielt geringe Mengen Feuchtigkeit und wurde in diesem Zustande geschmolzen.

1) Wir hatten die Versuche über die Zersetzungsspannung fast vollendet, als eine Arbeit von J. F. Sacher (Zeitschr. f. anorgan. Chem. **28**, 385, 1901) über die Zersetzungsspannung von geschmolzenem Aetznatron erschien. Die von S. bei den Stromdurchgangskurven erhaltenen Resultate stimmen mit den unsern wenigstens zum Teil überein; allerdings fehlt es auch nicht an Abweichungen, zumal in der Deutung, auf die wir noch gelegentlich zurückkommen.

2) Zeitschr. f. physikal. Chemie **8**, 299, 1891.

3) Sacher benutzte Eisenelektroden; man muss diese Wahl als wenig glücklich bezeichnen.

1) S. z. B. Bose, Zeitschr. f. Elektrochem. **5**, 154, 1898.

2) Zu einigen Versuchen wurde auch Natr. hyd. dep. in bacillis benutzt.

Ein Wort ist noch über die Temperaturmessungen zu sagen; sie wurden gewöhnlich in der Weise ausgeführt, dass das Thermometer nicht direkt, sondern in einer Eisenhülle in die Schmelze getaucht wurde. Eine Korrektur für den herausragenden Faden wurde als zu unsicher unterlassen. Deswegen werden die angegebenen Temperaturen im allgemeinen etwas zu niedrig sein, was jedoch ohne Bedeutung ist, da die ungefähre Temperaturkenntnis für unsere Zwecke völlig genügend ist.

Wir begannen mit den Messungen, nachdem wir die Spannung einige Zeit auf 0,8 Volt gehalten hatten. Die zuerst eintretenden Schwankungen liessen bald nach.

I. Temperatur 330 bis 340°.

Steigend		Fallend	
Volt	Milli-Amp.	Volt	Milli-Amp.
0,80	7,6 (etwas schwankend)	1,70	173
0,90	9,5	1,60	144
1,00	4,5	1,50	92,0
1,10	4,2	1,40	37,5
1,20	4,4	1,30	8,6
1,30	9,7	1,20	3,6
1,40	38,3	1,10	3,6
1,50	107,5	1,00	3,0
1,60	158	0,90	2,3
1,70	173		

Steigend			
Volt	Milli-Amp.	Volt	Milli-Amp.
1,00	3,3	1,30	8,9
1,10	5,2	1,35	17,3
1,20	6,1	1,40	32,1
1,25	6,5	1,50	58,0

Mit grosser Deutlichkeit ergiebt sich 1,30 Volt in allen Versuchen übereinstimmend als Zersetzungspunkt; zweifellos kann dieser Punkt bei Beobachtung besonderer Vorsichtsmaassregeln noch schärfer festgelegt werden, doch war dies für unsere Zwecke unnötig.

Auffallend war, dass an der Kathode schon unter 1 Volt eine ziemlich lebhafte Wasserstoffentwicklung stattfand, dass dagegen die Sauerstoffentwicklung ziemlich prompt bei 1,30, bezw. 1,40 Volt einsetzte und bei Versuchen mit fallendem Potential unterhalb dieses Wertes nicht mehr sichtbar war; ferner ist die nicht unerhebliche Strommenge, die schon unterhalb des Zersetzungspunktes den Elektrolyten passiert, bemerkenswert. Bei wässerigen Alkalilösungen sind die Ströme verschwindend. Alle diese Umstände liessen eine Beobachtungsreihe von niederen Potentialen anfangend wünschenswert erscheinen.

II. Temperatur 330 bis 340°.

Volt	Milli-Amp.
0,20	0
0,30	0
0,40	4,0 (deutliche *H*-Entwicklung)
0,50	nach $^1/_2$' = 8,5 nach 1' = 7,5
0,60	„ 17,0 „ 16,0
0,70	„ 29,0 „ 28,5
0,80	„ 55,0 „ 25,0
0,90	„ 35,0 „ 32,0
1,00	„ 48,0
1,10	Stromstoss bis etwa 75,0, nach $^1/_2$' = 30,0, nach 1$^1/_2$' = 27,5 (Bewegung der Anode ist ohne Einfluss)
1,20	nach $^1/_2$' 30,5 nach 1' 30,0
1,30	„ 1' 25,0 (keine *O*-Entwicklg.)
1,40	„ „ 40,0 (heftige „)
1,50	„ „ 95,0
1,60	„ „ 222,5

Aus dem unregelmässigen Verhalten des Galvanometers bei den angewandten niedrigen Spannungen, den öfteren Stromstössen, die bei der Steigerung der Spannung eintreten und dem Auftreten der Wasserstoffentwicklung schon bei 0,4 Volt ist zu schliessen, dass schon bei diesen niederen E. K. eine Reaktion in merkbarem Maasse einsetzt. Ein deutlicher Zersetzungswert unterhalb 1 Volt ist jedoch nicht aufzufinden. Ueber ein Volt tritt auch hier der früher bei 1,3 Volt beobachtete Zersetzungspunkt scharf hervor; er liegt scheinbar ein wenig höher, zwischen 1,30 und 1,40 Volt.

Welche Reaktion ist es nun, die schon unterhalb 1,3 Volt eintritt? Sollten hier doch geringe Unreinigkeiten des Aetznatrons, die eine depolarisierende Wirkung an der Anode ausüben, eine Rolle spielen? Es fiel uns nämlich auf, dass bei anderen Aetznatronproben diese starken Stromstösse unterhalb 1 Volt fehlten. Um in Betreff dieses Punktes Sicherheit zu erhalten, machten wir in einem kleineren Nickeltiegel einen Versuch mit ganz reinem, aus Natriummetall hergestelltem, von Merck bezogenem Aetznatron mit nachstehendem Erfolg:

III. Temperatur 330 bis 340⁰.

Volt	Milli-Amp.	Volt	Milli-Amp.
0,2	0	1,3	von 40 fallend bis 20; sichtbare *H*-Entwicklung
0,4	1		
0,6	0	1,4	66 sichtbare *O*-Entwicklung
0,8	1		
1,0	2	1,5	114
1,1	3	1,6	141.
1,2	10		

Die unterhalb 1 Volt durch den Elektrolyten gehenden Ströme sind jetzt auf das zu erwartende Maass zurückgeführt, die Wasserstoffentwicklung setzt richtig bei 1,30 Volt ein, und wir können sagen, dass 1,3 Volt der Punkt für die Knallgasbildung ist und vorher kein anderer Prozess in irgendwie in Betracht kommender Weise von statten geht.

Weiterhin drängt sich jetzt die Frage auf: Wenn wir mit der Spannung noch mehr in die Höhe gehen und die Galvanometerschläge beobachten, werden wir dann nicht einen weiteren Zersetzungswert erhalten, einen Wert, oberhalb dessen erst eine merkliche Entladung von Natriumionen stattfinden kann? Der Versuch bejahte die Frage.

IV. Temperatur 330 bis 340⁰.

Steigend		Fallend	
Volt	Milli-Amp.	Volt	Milli-Amp.
1,00	7,0	2,50	ca. 413
1,10	11,7	2,40	318
1,20	16,4	2,30	255
1,30	20,1	2,20	233
1,40	40,8	2,10	223
1,50	95,5	2,00	218
1,60	150	1,90	205
1,70	187	1,80	200
1,80	207	1,70	189
1,90	216	1,60	155
2,00	214	1,50	101
2,10	217	1,40	43,8
2,20	228	1,30	16,1
2,30	254	1,20	14,9
2,40	315	1,10	8,2
2,50	422	1,00	7,0.

2,60 aus der Skala.

2,1 bis 2,2 Volt können wir als zweiten Zersetzungspunkt bezeichnen.

Bisher waren nur wasserhaltige Schmelzen untersucht worden; es war nun interessant, nachzusehen, wie sich die Stromstärke-Spannungskurven mit fallendem Wassergehalt verhielten. Zu diesem Zweck erhitzten wir die Schmelze auf Rotglut $1\frac{1}{2}$ Stunden lang und machten dann nach Abkühlung auf 330 bis 340⁰ sofort eine neue Bestimmung des Zersetzungswertes.

V. Temperatur 330 bis 340⁰.

Steigend		Fallend	
Volt	Milli-Amp.	Volt	Milli-Amp.
1,00	3,0	2,50	476
1,10	3,7	2,40	298
1,20	4,9	2,30	198
1,30	10,1	2,20	146
1,40	31,8	2,10	130
1,50	65,5	2,00	126
1,60	87,7	1,90	124
1,70	100	1,80	115
1,80	108	1,70	114
1,90	115	1,60	103
2,00	120	1,50	84,0
2,10	135	1,40	48,3
2,20	149	1,30	9,4
2,30	196	1,20	6,4
2,40	300	1,10	6,2
2,50	476	1,00	5,5

2,60 aus der Skala.

Bei 2,40 Volt sieht man Streifen von der Kathode aus in die Schmelze hineinziehen, an denen Gasbläschen auftreten, wahrscheinlich Natriumkügelchen, die mit der Schmelze reagieren.

Der Unterschied zwischen den Werten in Tabelle IV und V ist deutlich erkennbar, unterhalb des Natriumzersetzungspunktes (2,1 bis 2,2 Volt) geht bei V weniger Strom durch die Schmelze, der Anstieg nach dem Wasserzersersetzungspunkt (1,3 Volt) wird geringer, und es wird die Tendenz sichtbar, diesen undeutlich zu machen, bezw. zum Verschwinden zu bringen.

In Fig. 194 sind die Kurven IV und V gezeichnet. Sie zeigen eine auffallende Aehnlichkeit mit Kurven, die Bose[1]) unter bestimmten Verhältnissen bei wässerigen Lösungen beobachtet hat, z. B. wenn er zu normaler Salzsäure geringe Mengen *KBr* setzte. War die zugesetzte *KBr*-Menge so gross, dass die Lösung mindestens 0,01 n. in Bezug darauf wurde, so war nur ein anodischer Zersetzungspunkt (für

1) Zeitschr. f. Elektrochemie **5**, 158, 1898.

Brom) zu erkennen; wurde die Lösung 0,001 n., so zeigte die Kurve zwei Zersetzungspunkte und einen ganz ähnlichen Verlauf wie unsere Kurven IV und V, und bei noch geringerem *KBr*-Zusatz trat nur der Zersetzungspunkt für Chlor auf.

Bei uns handelt es sich offenbar um das Hinzukommen eines neuen Vorganges an der Kathode, während an der Anode dauernde Sauerstoffentwicklung bestehen bleibt; wir müssen schliessen, dass die Menge der Wasserstoffionen in der Schmelze schon sehr gering geworden

Fig. 194.

ist. Bei noch weiterer Verringerung muss dann der Zersetzungspunkt bei 1,30 Volt verschwinden, und nur der bei 2,2 Volt, der die Bildung des metallischen Natriums andeutet, übrig bleiben.

Bose fand, dass nur dann beide Zersetzungspunkte deutlich zu finden waren, wenn bei grosser Chlorionenkonzentration die Konzentration der Bromionen etwa 0,001 war; war sie zehnmal grösser, so war nur der Zersetzungspunkt der Bromionen, war sie zehnmal kleiner, nur der der Chlorionen bemerkbar. Eine Schätzung der Konzentration der Wasserstoffionen in geschmolzenem Aetznatron auf Grund der Bose-schen Zahlen ist ohne weiteres nicht statthaft, da der Einfluss der Temperatur auf diese Verhältnisse nicht bekannt ist.

Um die weitere Verringerung der *H*-Ionenkonzentration an der Kathode zu erreichen, — denn nur darauf kommt es, sind obige Annahmen richtig, an — liessen wir uns aus sehr feinmaschigem Drahtgewebe ein oben offenes Netz[1]) von etwa 2 cm lichtem Durchmesser und etwa 5 cm Tiefe herstellen, das zur Erschwerung der Vermischung seines Inhaltes mit der übrigen Schmelze sechsfach lag. Dieses an einem Stiel befestigte Netz wurde etwa 3 bis 4 cm in die Schmelze getaucht und die Kathode derartig hineingeführt, dass sie das Netz nicht berührte.

Nachdem wir uns überzeugt hatten, dass das Netz sonst keine Störungen verursachte, thaten wir Natrium metallicum im Ueberschuss unmittelbar an die Kathode. Das Galvanometer, das vor dem Hinzufügen des Natriums, bei einer Elektrodenspannung von 1,8 bis 1,9 Volt einen Ausschlag von etwa 250 Milli-Amp. gezeigt hatte, ging bald auf Null zurück, um sich dann bei 4,3 Milli-Amp. einzustellen. Aussen am Netz fand heftige Gasentwicklung statt. Bei Spannungssteigerung über 1,9 Volt hinaus wurden nachstehende Werte erhalten.

VI. Temperatur 330 bis 340°.

Volt	Milli-Amp.
1,90	4,3
2,00	14,0
2,10	19,7
2,20	74,4
2,30	153
2,40	287 (steigend)
2,50 aus der Skala.	

Wenn auch das Galvanometer etwas schwankte, wie erklärlich, und die Ablesung deswegen nur angenähert war, so wird doch ein Zweifel über das Auftreten des Natrium-Zersetzungspunktes nicht möglich. Mehrfache Wiederholungen gaben das gleiche Resultat.

Kurve VI in Fig. 194 stellt das Resultat graphisch dar; es ist also thatsächlich der Wasserzersetzungspunkt völlig zum Verschwinden gebracht worden.

1) Uns stand nur Messinggewebe mit genügend feinen Maschen zur Verfügung. Nach einigem Auskochen mit geschmolzenem Aetznatron hatte es völlig Kupferfarbe angenommen. Die anfangs beobachteten Störungen verschwanden dann.

In der Fortführung des Versuches entfernten wir das Netz und brachten so viel Natrium in die Schmelze, dass nach Aufhören der Wasserstoffentwicklung noch Natrium im Ueberschuss vorhanden war. Sorgte man dafür, dass sich auch unmittelbar an der Anode Natrium befand, so konnte man beobachten, dass bei ganz niedriger Spannung schon erhebliche Ströme durch den Elektrolyten gingen, so z. B. bei 0,1 Volt schon 0,16 Amp. Eine schwache Gasentwicklung an der Anode war jetzt nur bei hohen Spannungen, etwa von 2,4 Volt ab, wahrnehmbar; durch das Vorhandensein des Natriums an der Anode wurde eine nahezu völlige Depolarisation hervorgerufen. An der Kathode war überhaupt keine Gasentwicklung wahrnehmbar.

Das Verschwinden des Zersetzungswertes bei 1,3 Volt lässt sich übrigens noch auf andere Weise bewerkstelligen. Hält man die Temperatur in der Nähe des Erstarrungspunktes, so dass die Oberfläche schon fest zu werden beginnt, und macht man dann eine Bestimmung, so findet man nur noch den Zersetzungspunkt des Natriums.

VII. Temperatur etwa 307°.

Volt		Milli-Amp.	Volt		Milli-Amp.	
1,10	nach 1/2′	11,5	2,00	nach 1/2′	6,5	
1,20	„	10,0	2,10	„	5,0	
1,30	„	6,0	2,20	„	4,0	
1,40	„	5,5	2,30	„	3,5	
1,50	„	6,5	2,40	„	8,5	
1,60	„	8,0	2,50	nach 1′	17	Galvanometer schwankt
1,70	„	4,0	2,60	„	61	
1,80	„	4,0	2,70	„	91	
1,90	„	7,0	2,80	„	123	

Das Ergebnis wird verständlich, wenn man erwägt, dass die unmittelbar an der Kathode anliegende Schicht des Elektrolyten in Folge der gesteigerten Dickflüssigkeit nicht mehr leicht erneuert werden kann. Sie verarmt schnell an Wasserstoffionen, daher das Fehlen des Wasserzersetzungspunktes.

Sodann fällt noch auf, dass der Natrium-Sauerstoffzersetzungswert etwa 0,2 Volt höher als früher gefunden wurde; dies beruht wohl im wesentlichen darauf, dass der Widerstand der Schmelze, den wir bei höheren Temperaturen ganz vernachlässigen konnten, jetzt einen merkbaren Spannungsverlust verursacht; der Temperaturkoëffizient der Zersetzungsspannung ist sicherlich nur gering.

b. Bestimmung der Einzelpolarisationen.

In manchen Fällen ist es wünschenswert, die an den beiden Elektroden bei der Polarisation auftretenden Potentialsprünge einzeln kennen zu lernen. Man kann dies thun, indem man sich, wie der eine von uns gezeigt hat[1]), einer unpolarisierbaren Hilfselektrode bedient.

Während die Elektroden polarisiert sind, kombiniert man die Hilfselektrode mit der Anode, bezw. mit der Kathode zu einer Kette und misst deren elektromotorische Kraft. Ist der Potentialsprung der Hilfselektrode bekannt, so sind die Polarisationseinzelwerte ohne weiteres berechenbar.

Von Nernst[2]) ist dann später darauf hingewiesen, dass man sich öfters mit Vorteil einer kleinen und einer grossen Elektrode bedienen könne. Ist letztere unpolarisierbar, so kann man bei dieser Versuchsanordnung direkt die an der Anode und Kathode eintretenden Vorgänge getrennt untersuchen.

Um uns zu orientieren, wie sich die polarisierende Kraft auf die beiden Elektroden verteilt, haben wir folgenden Versuch angestellt. Wir haben wie gewöhnlich zwei Nickeldrähte von je etwa 1,2 qcm Oberfläche als Elektroden benutzt und bei Steigerung der polarisierenden Kraft die Stromdurchgangskurve aufgenommen, ausserdem aber auch nach jeder Steigerung nacheinander Anode und Kathode mit dem Tiegel als konstanter Hilfselektrode (wirksame Elektrodenfläche etwa 100 qcm) verbunden und die jeweilige elektromotorische Kraft der so kombinierten Ketten vermittelst der Kompensationsmethode gemessen. Wir haben darauf geachtet, zur Messung möglichst wenig Strom zu gebrauchen, um die Konstanz der Hilfselektrode, die ja bald Anode, bald Kathode war, nicht zu gefährden. Thatsächlich war die Konstanz zufriedenstellend; Messungen z. B. mit der Hilfselektrode als Kathode ergaben bei konstanter Kraft des polarisierenden Stromes, auch wenn die Hilfselektrode inzwischen

1) Zeitschr. f. phys. Chemie **12**, 335, 1893.

2) Berl. Ber. **30**, 1553, 1897. Späterhin sind übrigens seine Schüler wiederum zu der ursprünglichen Methode, der Anwendung der Hilfselektrode, zurückgekehrt.

als Anode gedient hatte, genügend übereinstimmende Werte.

Sodann ergaben diese Messungen eine Kontrolle, ob durch den Widerstand der Schmelze ein merkbarer Potentialabfall stattfand. Es war dies nicht der Fall; denn die Klemmenspannung zwischen Anode und Kathode war stets bei den in Frage kommenden Spannungen nahe gleich der Summe der elektromotorischen Kräfte: Anode — Tiegel + Kathode — Tiegel[1]). Vor Beginn der Messung wurden die drei Elektroden so lange miteinander verbunden, bis sie keine grössere Potentialdifferenz als 0,01 bis 0,02 Volt gegeneinander zeigten.

VIII.

Temperatur des Salpeterbades etwa 325°.

E. K. Kathode — Tiegel in Volt	E. K. Anode — Tiegel in Volt	Summa	Klemmenspannung in Volt	Stromdurchgang in Milli-Amp.
0,800	0,016	0,816	0,80	0
1,000	0,023	1,023	1,00	1
1,186	0,031	1,217	1,20	3
1,292	0,047	1,339	1,30	4
1,357	0,074	1,431	1,40	12
1,487	0,145	1,632	1,60	70
1,666	0,164	1,830	1,80	110
1,891	0,145	2,036	2,00	90
1,990	0,156	2,146	2,10	100
2,087	0,160	2,247	2,20	120
2,185	0,168	2,353	2,30	150
2,246	0,195	2,441	2,40	225
2,294	0,238	2,532	2,50	390
2,322	0,285	2,607	2,60	620
2,367	0,336	2,703	2,70	860
2,394	0,390	2,784	2,80	1085

Mit derselben Schmelze haben wir sodann noch zwei weitere Messungsreihen gemacht, indem wir einmal den Tiegel als Anode (Elektrodenfläche = 100 qcm) und den Nickeldraht als Kathode (Elektrodenfläche = 1,2 qcm) benutzten und das andere Mal den Tiegel zur Kathode und den Draht zur Anode machten. Diese Messungen und insbesondere deren Deutung waren notwendig, nachdem Sacher (l. c.) zu ganz irrtümlichen Ansichten über „kathodische und anodische" Zersetzungspunkte gelangt ist, denen widersprochen werden muss. Sacher giebt bei seinen Versuchen nichts über den Vorgang an, der sich an der grossen, sogen. Arbeitselektrode, abspielt. Die Nernst-Glasersche Modifikation der Methode zur Messung der Zersetzungsspannung mit kleiner (Versuchs-) und grosser (Arbeits-)Elektrode setzt selbstverständlich voraus, dass an der grossen Elektrode sich ein ganz bestimmter Vorgang während des ganzen Verlaufes der Messungen vollzieht und infolgedessen ihr Potential vollständig konstant bleibt. Glaser[1]) benutzte dazu ein grosses, mit Luftsauerstoff beladenes, platiniertes Platinblech von solcher Kapazität, dass sich auch bei Stromdurchgang sein Potential nicht merklich änderte. Lägen die Verhältnisse bei Sacher ebenso wie bei Glaser, dann müsste, da er als anodischen Zersetzungspunkt für die Entladung der OH'-Ionen 1,31 Volt, und als kathodischen für die Entladung der $Na^{\cdot}$-Ionen 2,06 Volt bezeichnet, für die Zersetzungsspannung des Natriumhydroxydes, bei welcher sich an der einen Elektrode Natrium, an der anderen Sauerstoff abscheidet, sich die Summe beider Werte gleich 3,37 Volt ergeben, während es thatsächlich für diesen Vorgang sicherlich keiner höheren Spannung als 2,2 Volt bedarf. Sacher hat eben, wie aus unseren Versuchen hervorgeht, nicht beachtet, dass seine Arbeitselektrode bei Benutzung als Anode zu einer Sauerstoff-, bei Benutzung als Kathode zu einer Wasserstoffelektrode polarisiert wurde. Im Gegensatz zu dem von Glaser untersuchten Falle, bei dem die Arbeitselektrode unabhängig von der Stromrichtung als Luftsauerstoffelektrode wirkte, treten hier je nach Richtung und Stärke des polarisierenden Stromes verschiedene Vorgänge ein, welche natürlich auch dem Potential der sogen. Arbeitselektrode verschiedene Werte erteilen.

Uebrigens erkannte schon Glaser, der die Nernstsche Methode zuerst benutzte, dass es auch bei Anwendung einer grossen und einer kleinen Elektrode vorteilhafter ist, anstatt den Potentialsprung zwischen beiden zu messen, die Potentialdifferenz zwischen der kleinen Versuchs-

1) Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, war die Anoden-Kathodenspannung meistens um wenige Hundertstel Volt höher als die Summe der beiden Einzelwerte. Es ist nicht recht klar, welcher Umstand dies bewirkte; doch war die Erscheinung für uns zu nebensächlich, so dass wir uns nicht weiter bei ihr aufhielten.

1) Zeitschr. f. Elektroch. 4, 377, 1898.

elektrode und einer konstanten Normalelektrode (l. c. 377) (er benutzte das von ihm zuerst als Arbeitselektrode verwandte, mit Luftsauerstoff beladene platinierte Platinblech) zu messen. Er war also in der That zu der ursprünglichen Methode mit Hilfselektrode zurückgekehrt.

Der Ersatz der kleinen Anode durch eine grosse übt kaum einen Einfluss auf die Lage des ersten Zersetzungspunktes aus, wie ein Vergleich der Tabellen VIII und IX zeigt; höchstens wird er ein wenig erniedrigt. Wenn wir Spalte 2 in Tabelle VIII betrachten, so sehen wir, dass sich die kleine Anode gegen den Tiegel nur wenig polarisiert bei 1,3 Volt zeigte, kaum 0,05 Volt. Eine grosse Anode wird diesen Betrag noch nicht einmal erreichen, und das erklärt auch die Tendenz, den Zersetzungspunkt ein wenig zu erniedrigen. In anologer Weise erklärt sich die etwas stärkere Erniedrigung des zweiten Zersetzungspunktes.

IX. Grosse Anode, kleine Kathode.

Volt	Milli-Amp.	Volt	Milli-Amp.
0,80	0	1,80	110
1,00	3	2,00	130
1,10	5	2,20	230
1,20	9	2,30	385
1,30	18	2,40	710
1,40	50	2,50	1050
1,60	125	2,60	1415

Die Richtigkeit dieser Auffassung lässt sich durch einen besonderen Versuch prüfen. Wir haben den Versuch mit grosser Anode wiederholt[1]); als Anode diente dabei ein Nickelblech mit etwa 200 qcm wirksamer Oberfläche; gleichzeitig haben wir jetzt, ähnlich wie in Tabelle VIII, die Anode von Zeit zu Zeit mit einer indifferenten grossen Nickelhilfselektrode verglichen; als letztere diente die grosse Nickelschale, in der sich die Schmelze befand, mit etwa 600 qcm wirksamer Oberfläche, also eine erheblich grössere Elektrode als in Versuch VIII. Verhält sich die grosse Anode wirklich nicht wesentlich anders als die kleine, so waren ähnliche, nur niedrigere Zahlen zu erwarten als sie Reihe 2 in Tabelle VIII zeigt. Diese Erwartung wurde erfüllt.

1) Da die Schmelzen nicht völlig den gleichen Wassergehalt haben, sind die Zahlen nicht streng, aber doch genügend vergleichbar.

X. Temperatur 340°.
Grosse Anode, kleine Kathode.

Hilfs-elektrode gegen Anode Volt	Klemmen-spannung Volt	Strom-stärke Milli-Amp.	Hilfs-elektrode gegen Anode Volt	Klemmen-spannung Volt	Strom-stärke Milli-Amp.
0,000	0,2	5	0,014	1,6	171
0,000	0,4	4	0,023	1,8	150 (schwankend)
0,000	0,6	4	0,023	2,0	150
0,000	0,8	0	0,024	2,2	375
0,000	1,0	6	0,039	2,4	822
0,000	1,2	7	0,044	2,5	1130
0,006	1,4	87			

Wir wenden uns jetzt zur Elektrolyse mit grosser Kathode und kleiner Anode.

XI. Temperatur 325°.
Grosse Kathode, kleine Anode.

Volt	Milli-Amp.	Volt	Milli-Amp.
0,1	50 (Sauerstoffentwicklung)	1,0	210
0,2	170	1,2	260
		1,3	355
		1,4	470
		1,6	890
		1,8	1350

Bei weiterer Steigerung der E. K. nimmt die Stromstärke nur wenig zu und stellt sich bei 1,0 Volt nach einiger Zeit auf etwa 210 Milli-Amp. ein. Die weiteren Ablesungen wurden nach je einer Minute vorgenommen.

Hier gehen schon bei 0,1 Volt Klemmenspannung starke Ströme durch den Elektrolyten und es tritt Gasentwicklung an der Anode auf. Um dies zu verstehen, müssen wir daran denken, dass wir die Nickelelektrode als Luftsauerstoffelektrode[1]) ansehen können, und wir haben nun eine Anordnung, die der von Glaser (l. c.) in wässeriger Natronlauge völlig entspricht. Ist diese Elektrode in Bezug auf den Luftsauerstoff umkehrbar und kann sich der Sauerstoff an der kleinen Anode ohne Ueberspannung abscheiden, so genügen etwa 0,02 Volt zur Erzwingung des Stromdurchgangs. Thatsächlich sind, im Gegensatz zu den wässerigen Lösungen, in unserem Versuche diese idealen Verhältnisse nahezu erfüllt, wie die schon bei ganz niederen Spannungen auftretenden starken Ströme beweisen; wir haben hier eine Methode, reinen Sauerstoff unter Aufwendung ganz geringer Mengen elektrischer Energie zu gewinnen. Es ist wohl anzunehmen, dass dem Natriumsuperoxyd, das sich unter dem Einfluss des Luftsauerstoffes in der Schmelze

1) Eine genauer definierte Elektrode liess sich leider für Aetznatronschmelzen nicht auffinden.

wahrscheinlich bildet, bei der Sauerstoffübertragung eine wichtige Rolle zukommt.

Der Zersetzungspunkt erscheint nur wenig niedriger. Weitere Aufklärung giebt noch Tabelle XII, die ganz der Tabelle X entspricht.

XII. Temperatur 340^0.
Grosse Kathode, kleine Anode.

Hilfselektrode gegen Kathode Volt		Klemmenspannung Volt	Stromstärke Milli-Amp.	
0,044		0,20	220 — 165	schwankend Sauerstoffentwicklung
0,234	etwas schwankend	0,40	177	schwankend
0,429	„	0,60	203	„
0,640	„	0,80	180	„
0,842	„	1,00	180	„
1,018	„	1,20	225	„
1,116		1,30	250	
1,186		1,40	370	
1,238		1,50	490	
1,301		1,60	630	

Bei 1 und 1,2 Volt wurde mehrere Minuten gewartet, bis die Einstellung einigermaasen konstant war.

Nach dieser Bestimmung liegt der Zersetzungspunkt sogar ungeändert bei 1,30 Volt.

Tabelle XII ist sehr instruktiv. Bei 0,20 Volt Klemmenspannung zeigt die Kathode gegen die indifferente Elektrode nur einen Spannungsanstieg von 0,044 Volt, so dass also die kleine Anode einen solchen von etwa 0,16 erlitten hat. Dies stimmt mit Tabelle VIII überein, die in Reihe 2 anzeigt, dass die kleine Anode bei einem Stromdurchgang von 150 Milli-Amp. gegen die Hilfselektrode eine Spannungsdifferenz von etwa 0,17 Volt hat. Da die Stromstärke sich in Tabelle XII bis zum Zersetzungspunkt nur wenig ändert, so bleibt auch die Spannungsdifferenz zwischen kleiner Anode und indifferenter Elektrode bis dahin konstant, und der gesamte Zuwachs der Klemmenspannung kommt der Kathode zu.

Diese letztere nun ist anfangs bei 0,20 Volt Klemmenspannung nahezu unpolarisierbar; bei 200 Milli-Amp. Stromdurchgang findet eine Polarisierung von nur wenigen Hundertstel Volt statt, und wir haben hier im Gegensatz zu allen anderen Versuchen von Anfang an Gasentwicklung an der Anode; einen wesentlich grösseren Stromdurchgang können wir aber zunächst auch durch Steigerung der E. K. des elektrolysierenden Stromes nicht erzielen; in dem Maasse, in welchem wir diese erhöhen, wächst nur die Polarisation der Kathode. Die Kathode vermag eben nur eine gewisse Menge Sauerstoff zur Depolarisation zu liefern. Erst wenn Wasserstoff sich an der Kathode dauernd entwickeln kann, steigt bei weiterer Erhöhung der Klemmenspannung auch die Stromstärke, und nun wächst sowohl die Polarisation an der Anode wie an der Kathode

Der Punkt der Wasserstoffentwicklung bildet den Knickpunkt der Kurve. Die Polarisation der Kathode liegt im Vergleich zu Tabelle VIII gerade um so viel niedriger wie die der Anode höher, welche bei der hohen Stromdichte von mehr als 200 Milli-Ampère pro 1,2 qcm Elektrodenfläche schon bedeutend polarisiert ist; deswegen ist eine Verschiebung des Zersetzungspunktes nicht zu konstatieren. Es erscheint dies als ein zufälliges Zusammentreffen.

In dem Augenblick, in dem eine merkliche Steigerung des Stromdurchgangs eintritt, erweist sich nach dem Vorhergehenden (Tabelle VIII und X) eine kleine Anode gegen eine grosse Anode um etwa 0,05 Volt polarisiert, und (Tabelle VIII und XII) eine kleine Kathode gegen eine grosse Kathode um etwa 0,16 Volt polarisiert. Es zeigen also beide kleinen Elektroden beim Knickpunkte eine Ueberspannung von zusammen mindestens 0,21 Volt, und der Punkt für die umkehrbare Zersetzung, bezw. Bildung von Wasserstoff und Sauerstoff, bezw. Wasser in der Natronschmelze muss demnach um mindestens 0,21 Volt tiefer liegen. Mehr können wir nicht aussagen, denn eine grosse Anode stellt uns wohl, wie Tabelle XI zeigt, eine nahezu umkehrbare Sauerstoffelektrode dar, an der Wasserstoffelektrode haben wir aber keinen definierten Zustand. Durch weitere Versuche liesse sich der Punkt der umkehrbaren Zersetzung wohl näher bestimmen, doch hat diese Feststellung für uns zur Zeit nicht genügendes Interesse.

Sacher (l. c.) stellt nach seinen Versuchen mit grosser Kathode und kleiner Anode 1,3 Volt als anodischen Zersetzungspunkt dar, davon ist, wie wir gesehen haben, in diesem Falle gar keine Rede, die Sauerstoffentwicklung ist längst vorhanden, und bei 1,3 Volt setzt die Wasserstoffentwicklung auch an einer grossen Kathode ein. Man darf eben nicht glauben,

dass bei Wahl einer grossen Kathode jeder Zersetzungspunkt eo ipso „anodisch“ und bei grosser Anode „kathodisch“ ist.

Diesen Zersetzungspunkt bei 1,3 Volt schreibt Sacher der Entladung der Hydroxylionen zu; ausserdem verzeichnet er noch einen weniger ausgeprägten bei etwa 0,1 Volt, den er der Entladung der O''-Ionen zuschreibt. Letzterer Punkt, nach dem wir nicht weiter gesucht haben, und der bei uns voraussichtlich scharf zur Erscheinung kommen würde, ist natürlich nichts anderes als der Punkt, bei dem der Sauerstoff nahezu umkehrbar von der einen zur anderen Elektrode übergeführt werden kann. Eine Andeutung für das Vorhandensein zweier anodischer Zersetzungspunkte liegt überhaupt nicht vor, und damit fallen auch die Spekulationen über das Vorhandensein zweier Arten von negativen Ionen (von O''- und von OH'-Ionen).

(Fortsetzung folgt.)

REPERTORIUM.

METALLE.

Die Zugutemachung bisher schwer oder nicht verhüttbarer Zinkerze, zinkhaltiger Zwischen- und Abfallprodukte. Prof. Dr. W. Borchers (Zeitschrift für angewandte Chemie 1902, Heft 26, 637). Vor der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker (22. und 23. Mai 1902) hielt Borchers einen Vortrag, in welchem er über Arbeiten, die im provisorischen Laboratorium für Elektrometallurgie an der Aachener Technischen Hochschule zum Abschluss gebracht worden sind, berichtete, soweit dieselben die Zinkgewinnung betrafen.

Der Vortragende erwähnt zunächst als Ergänzung die schon früher veröffentlichte Arbeit von Rontschewsky (Zeitschrift für Elektrochemie 7, 21 und 29 [1900]) über die Verwertung der anodischen Arbeit bei der Elektrolyse von Zinksulfatlösungen, welche ebenfalls im Aachener Laboratorium ausgeführt wurde, und geht dann über zur Besprechung der noch nicht veröffentlichten Methoden. Für dieselben kommen hauptsächlich folgende Rohmaterialien in Betracht:

1. Blendische Bleiglanze, bezw. Mittelprodukte von der Aufbereitung solcher Erze, welche sich auf elektromagnetischem oder mechanischem Wege nicht weiter scheiden lassen. Auch die staubigen Abfälle von der elektromagnetischen Aufbereitung sind hierzu zu rechnen.
2. Schwerspathaltige Zinkblende.
3. Blendische Pyrite.
4. Stark kieselsäurehaltige, arme Zinkerze.
5. Abfälle von der Verzinkerei.

Die verschiedenartige Beschaffenheit dieser Substanzen macht eine verschiedene Arbeitsweise notwendig. Für die beiden ersten Produkte wurde folgendes Verfahren ausgearbeitet: Das pulverisierte Erz, bezw. die Aufbereitungsprodukte werden bei Inbetriebsetzung einer Anlage mit einer verdünnten Salzlösung (Chlornatrium, Chlormagnesium oder dergl.) gemischt, in einer rotierenden Trommel mit Chlor behandelt, wobei die Chloride von Blei und Zink entstehen, während der Schwefel in freiem Zustande ausgeschieden wird. Die Chloride werden ausgelaugt, und aus dem Rückstand kann dann der Schwefel wie bei Verarbeitung der Sodarückstände durch Verrühren des Schlammes mit Wasser unter 2 Atmosphären Dampfdruck ausgeschmolzen werden. Die Chloridlösungen werden nun vom Eisen befreit, indem man basische Fällungsmittel zugiebt. Die so gereinigten Laugen werden zunächst entsilbert und dann eingedampft. Das so fast entwässerte Chloridgemisch wird eingeschmolzen und elektrolysiert. Es kann das Verfahren demnach kurz bezeichnet werden als Chloration in wässeriger Lösung, verbunden mit Laugerei und Elektrolyse der entwässerten Chloride.

Während der Chloration wird die Masse zweckmässig etwas warm gehalten, wobei eine Temperatur von 30 bis 40° vollkommen genügt. Das Chlor braucht nur unter ganz mässigem Ueberdruck in den Schlamm eingeführt zu werden; es löst sich ja sehr leicht in der Lauge und setzt sich mit den Sulfiden um. Bei Verarbeitung eines mechanisch und elektromagnetisch nicht mehr zu scheidenden Zwischenproduktes aus Broken Hill-Erzen wurden bei dieser Chloration, bei welcher nur ein äusserst geringer Chlorüberschuss angewandt worden war, folgende Resultate erhalten, welche in der nachstehenden Tabelle auf 1000 kg verrechnet sind:

	Blei kg	Zink kg	Silber kg	Schwefel kg
1000 kg Erz enthalten	140	310	0,69	—
Durch Chloration und Laugerei gewonnen	140	175	0,11	—
Im Rückstand verblieben	—	135	0,58	115
Nach Extraktion des Schwefels hinterblieb ein Rückstand mit Proz.	—	39,1	0,168	—

Bei diesen Versuchen wurden als Chlorationstrommeln grosse Glasflaschen benutzt, welche unter Vermittlung von hölzernen Laufrollen durch eine kleine Wasserturbine langsam gedreht wurden. Im Betriebe wird man Chlorationstrommeln bekannter Konstruktion, z. B. eiserne, mit Blei ausgekleidete Trommeln benutzen. Nach diesen Versuchen scheint es, als ginge das Bleisulfid vor dem Zinksulfid in Lösung. Eine nähere Untersuchung zeigte, dass dies folgendermaassen zu erklären ist: Es wurde bei der Zerkleinerung das verhältnismässig weiche Bleisulfid auf ein viel kleineres Korn zerkleinert, als die verhältnismässig harte und dichte Zinkblende, und die leichtere Löslichkeit des Bleisulfides ist demnach nur auf die günstigere mechanische Beschaffenheit zurückzuführen. Der Chlorationsrückstand enthielt die Zinkblende in einer der staubförmigen Beschaffenheit des Materials gegenüber verhältnismässig groben Körnung. Eine vollständige Ueberführung dieses grobkörnigen Teiles der Zinkblende in Chlorid würde eine lange Zeit und einen beträchtlichen Chlorüberschuss erfordern, braucht aber nicht ausgeführt zu werden, da das Produkt direkt auf trockenem Wege weiter verarbeitet werden kann.

Bezüglich der Elektrolyse des erhaltenen Chloridgemisches wird folgendes ausgeführt. Zwei schwierige Punkte der Elektrolyse geschmolzenen Chlorzinks sind die Entfernung der letzten Reste von Wasser aus dem durch Eindampfen erhaltenen Produkte und dann die Wahl des Elektrolysiergefässes. Was das erstere anbetrifft, so äussert der Vortragende sich dahin, dass man durch den bereits von Bunsen zur Herstellung wasserfreier Metallchloridschmelzen empfohlenen Zusatz von Salmiak die gewünschte Entwässerung während des Verschmelzens schon nahezu erreichen kann, so dass die besonders von Lorenz beobachteten Schwierigkeiten bei Beginn der Elektrolyse in nicht sehr starkem Maasse auftreten. Mit dem noch verbleibenden kleinen Wasserreste wird man sich bei einem etwaigen elektrolytischen Betriebe wohl dadurch abfinden können, dass man einen Elektrolysierkessel zur Entfernung der letzten Wasserreste aus dem zur Elektrolyse im übrigen vorbereiteten Salzgemische verarbeiten lässt. Von diesem Apparate aus würden dann die Chloridschmelzen nach Bedarf in die übrigen Elektrolysierkessel übergeführt werden, in denen die Metallabscheidung erfolgt.

Die derart entwässerte Chloridschmelze wurde nun ohne Rücksicht auf die Scheidung beider Metalle elektrolysiert, was zu einer einfachen Lösung der Apparatenfrage führte, denn während Zink bei der elektrolytischen Fällung in eisernen Gefässen sich sehr schnell mit Eisen legiert, so dass die letzteren stark angegriffen werden und man anderseits ein unreines Zink erhält, findet eine solche Legierung bei Gegenwart von Blei nicht statt. Man kann also eiserne Kessel zur Elektrolyse benutzen, was ja für die technische Durchführbarkeit einer derartigen Arbeitsweise von wesentlicher Bedeutung ist. Man erhält demnach bei der Elektrolyse zwei Legierungen, am Boden des Gefässes ein zinkhaltiges Blei und über demselben ein bleihaltiges Zink. Eine möglichst vollständige derartige Trennung würde man natürlich am besten ausserhalb der Elektrolysiergefässe vornehmen, indem man die abgeschiedenen Metalle in einen heizbaren Kessel fliessen lässt, in welchem die erste mechanische Trennung erfolgt. Die Weiterverarbeitung beider Produkte erfolgt nach bekannten Methoden des Blei-Silber-Hüttenbetriebes.

Man erhält also bei diesem Verfahren folgende Produkte:

1. Schwefel; 2. der Chlorationsrückstand, bestehend aus einer verhüttbaren, bleifreien, aber silberreichen Zinkblende; 3. Silber; 4. Blei; 5. Zink.

Nach dem beschriebenen Verfahren lassen sich auch die schwerspathaltigen Erze, welche ja meist nicht frei von Bleiverbindungen sind, verarbeiten. Falls sie kein Blei enthalten, könnte man eventuell die wässerigen Laugen elektrolysieren, oder man stellt festes Chlorzink her, welches auf Zinklegierungen verarbeitet werden kann. Dass ein grosser Teil der Blende wie bei den blendischen Bleiglanzen mit den schwerspathaltigen Rückständen verbleiben würde, sei nicht zu befürchten, da bei grobkörniger und sehr dichter Beschaffenheit der Blende eine mechanische Aufbereitung solcher Erze möglich ist, bei sehr feinen Einsprengungen der Blende im Schwerspat aber das Aufschliessen auch der Zinkblende durch Chlor ohne Schwierigkeiten vor sich geht.

Für stark kieselsäurehaltige Erze hat Dorsemagen ein Verfahren ausgearbeitet, welches auch patentiert worden ist. Es besteht darin, dass durch Erhitzen im elektrischen Ofen unter Zusatz von entsprechend viel Reduktionskohle zu gleicher Zeit Zink und Siliciumcarbid hergestellt wird (vergl. Zeitschrift für Elektrochemie 1902, S. 301).

In derselben Weise gelang ebenfalls auf thermoelektrischem Wege die Verarbeitung blendischer Pyrite. Dieselben wurden mit quarzhaltigen, bezw. eisenhaltigen Zuschlägen gattiert, dass beim reduzierenden Verschmelzen im elektrischen Ofen das Eisen in Form von Ferrosilicium erhalten wird. Das Zink destilliert natürlich in die Vorlagen über.

Zum Schluss bespricht der Vortragende die Verarbeitung der Verzinkerei-Abfälle. Dieselbe wurde bisher meist nur bis zur Gewinnung von Zinkchlorid durchgeführt, welches Salz früher, als noch beim Eisenbahnbau fast ausschliesslich

Holzschwellen benutzt wurden, eine sehr ausgedehnte Verwendung zum Imprägnieren dieser Hölzer fand. Heute dagegen ist der Bedarf an Chlorzink ein wesentlich geringerer geworden, während sich die Abfälle der Verzinkereien jährlich mehren. Eine vorteilhafte Verwendung könnte das Chlorzink zur Herstellung von Legierungen finden, indem man dasselbe gleichzeitig mit Metalloxyden reduziert. Die näheren Bedingungen für dieses Verfahren hat von Kügelgen festgestellt und in seiner Habilitationsschrift veröffentlicht (Zeitschrift für Elektrochemie **7**, 541, 551 und 573 [1901]). von Kügelgen.

Elektrolytische Fällung von Gold. (Elektr. World **39**, S. 773 [1902].) Diese Zeitschrift bringt eine kurze Notiz über ein neues Patent von Kendall, das die elektrolytische Goldfällung aus Cyanidlösungen zum Gegenstand hat. Die schwache Cyanidlauge, welche durch Auslaugen der Golderze erhalten wird, fliesst durch eine Schicht, welche, aus harten Kohlestücken bestehend, um eine poröse Zelle angeordnet ist und als Kathode dient. In der Zelle befindet sich eine Lösung von Aetznatron, in welche eine Kohleplatte als Anode hineingehängt ist. Bei Stromdurchgang wird das Gold auf der grossen Oberfläche der Kathode niedergeschlagen, während das Anion von der Anodenlösung aufgenommen wird. Wenn so die Cyanidlösung genügend entgoldet ist, werden die Lösungen aus dem Anoden- und Kathodenraum entfernt. Anstatt der bisherigen als Anode dienenden Platte wird eine Kohlenplatte eingehängt, die erst versilbert und dann mit Graphit bestrichen ist. Als Elektrolyt wird jetzt eine konzentrierte Cyanidlösung benutzt und der Strom in entgegengesetzter Richtung durchgeschickt. Es wird das Gold, welches auf der Kathode in fein verteilter Form niedergeschlagen war, da dieselbe jetzt Anode ist, aufgelöst und in zusammenhängender Form auf einer verhältnismässig kleinen Oberfläche an der Kathode in der porösen Zelle niedergeschlagen. von Kügelgen.

The English Electrometallurgical Company, Limited. (Engineering **73**, S. 633 [1902].) Unter diesem Namen hat sich eine Gesellschaft gegründet, welche ein Werk zur Darstellung von Elmoreröhren errichtet hat. Dasselbe ist bei Hunslet, Leeds, in Süd-England, gelegen, und ist in Verbindung sowohl mit dem Leeds-Liverpool-kanal, als auch mit der Midland-Eisenbahn. Das Kupfer, welches bei der elektrolytischen Fällung benutzt wird, ist sogen. blister copper, ein Rohkupfer mit 96% *Cu*. Dasselbe wird zur Entfernung von Arsen und anderen Verunreinigungen in drei Raffinieröfen raffiniert. Jeder von diesen Oefen fasst 12 tons. Das so raffinierte Kupfer wird in Anoden gegossen, welche noch mit Schwefelsäure und Wasser gewaschen werden, ehe sie in die Bäder eingehängt werden. Das Gebäude, in welchem die elektrolytische Fällung vorgenommen wird, ist 265 Fuss lang und 200 Fuss breit. Es enthält 216 Bäder, in welchen saure Sulfatlaugen als Elektrolyten benutzt werden. Diese Anlage hat ein wöchentliches Durchsatzquantum von 75 tons. Zwei elektrische Motore sind zu beiden Seiten des Gebäudes errichtet und treiben eine unter dem Boden des Gebäudes befindliche Welle, welche die Bewegung für die Kerne, als auch die Schleifvorrichtungen ermöglicht.

Für Röhren bis zu 4 Zoll Durchmesser sind die als Kathode dienenden Kerne aus Messing, für solche mit über 4 Zoll Durchmesser aus Gusseisen mit einem Messingkranz für die Stromzuleitung angefertigt. Diese letzteren Kerne werden vor dem Gebrauch in den sauren Bädern zuerst in einem alkalischen, elektrolytischen Bade behandelt, wo sie als Kathoden angeordnet sind unter Benutzung von reinem Kupfer als Anoden, um zunächst einen dünnen Kupferüberzug herzustellen. Dieses alkalische Bad ist schwach erhitzt. Alle Kerne werden, bevor sie in die sauren Bäder gebracht werden, zunächst sorgfältig mit Graphit bestrichen, um das Abziehen der Röhren nach der Fällung zu erleichtern. Der Elektrolyt fliesst aus fünf erhöhten cylindrischen Reservoirs in die Fällungsgefässe. Nachdem die elektrolytische Fällung beendigt ist, wird die Lauge in drei Behälter, welche sich unter dem Boden befinden, abgezogen, und es werden dann erst die Kerne entfernt. Diese Behälter fassen jeder 12300 Kubikfuss. In ihnen setzt sich der Schlamm ab, welcher etwa 6 Unzen Gold die Tonne hat. Nach der Klärung wird die Lauge wieder nach den cylindrischen Reservoirs zurückgepumpt. Die Kerne mit den darauf niedergeschlagenen Röhren werden aus den Bädern entfernt und gelangen nach einem Maschinenraum, wo zunächst das Kupfer auf den Kernen gewalzt, und hierauf in Ziehbänken der Kern von der Röhre getrennt wird. Ein Teil der Röhren wird noch weiter gezogen, um bestimmte Dimensionen zu erzielen. Da hierdurch das Kupfer hart wird, so werden die Röhren nach dem Ziehen in einem Flammofen auf dunkle Rotglut in Wasser abgekühlt, und zuletzt mit Säure und Wasser abgewaschen.

von Kügelgen.

Die elektrolytische Fabrikation von Antimon. (L'Électricien 1902, S. 307.) Izart bespricht zunächst die Prinzipien der elektrolytischen Antimonfällung und geht dann über zu Versuchen, die er gemeinschaftlich mit M. L. Thomas ausgeführt hat. Bekanntlich ist ein grosser Uebelstand bei der Fällung des Antimons aus Laugen die durch Auflösen des natürlichen Schwefel

antimons in Schwefelalkali erhalten worden war, dass sich der Schwefel im Elektrolyten anreichert in dem Maasse, wie Antimon niedergeschlagen wird, und dass dann das Metall wieder in beträchtlichem Maasse aufgelöst wird. Izart und Thomas fanden nun, dass diese Polysulfidbildung und die dadurch herbeigeführte Wiederauflösung des Antimons dadurch vermieden wird, dass das elektrolytische Gefäss durch ein Diaphragma in Anoden- und Kathodenraum geteilt wird. Im Kathodenraum befindet sich die Antimonlösung, welche durch Auflösen des Schwefelantimons in Schwefelnatrium erhalten ist, und im Anodenraum eine Lösung von Aetznatron. Es wird ein Ammoniumsalz noch zugegeben, um die Lösung leitfähiger zu machen. Die chemischen Vorgänge werden nun folgendermaassen erklärt:

1. Die Auflösung vollzieht sich nach der Gleichung:

$$Sb_2S_3 + 3Na_2S = 2SbS_3Na_3;$$

2. Im Kathodenraum soll nun folgende Zerlegung sattfinden:

$$2SbS_3Na_3 = Sb_2 + S_3 + 3Na_2S,$$

d. h. das Antimon wird an der Kathode gefällt, während der Schwefel nach dem Anodenraum wandert;

3. Im Anodenraum findet Elektrolyse von Wasser statt:

$$3H_2O = 6H + 3O.$$

Der Schwefel soll sich dann mit dem $NaOH$ und H zu Na_2S und H_2O umsetzen:

$$6NaOH + 3S + 6H = 3Na_2S + 6H_2O.$$

Der Prozess soll auf der Hütte von Cassagnac zur Ausführung gebracht sein. von Kügelgen.

Elektrische Darstellung von Stahl in Schweden. Konsularbericht (Engineer. and Min. Journ. 74, 78; Electr. Rev. 41, 112). F. A. Kjellin und Benedicks haben in der letzten Versammlung der Eisenhüttenleute Schwedens einen Bericht über die Versuche im elektrischen Ofen erstattet. Ende Februar 1900 wurde der erste Ofen in Schweden gebrauchsfertig und der erste Stahlguss gewonnen. Der Stahl war von ausgezeichneter Beschaffenheit. Technisch ist das Problem der elektrischen Stahldarstellung vollkommen gelöst, doch war es noch zu teuer, da mit einer 78 Kilowatt liefernden Maschine nur 270 kg in 24 Stunden in einem Ofen, der nur 80 kg fasst, dargestellt wurden. Ein grösserer Ofen mit einer Kapazität von 180 kg wurde im November 1900 fertiggestellt und lieferte 600 bis 700 kg in 24 Stunden. Die Gysinge Sulfit-Faktorei brannte am 11. August 1901 nieder, und es wurde beschlossen, Stahlwerke an ihrer Stelle zu erbauen. Eine Turbine von 300 PS. liefert die Kraft. Der eine Ofen hält 1800 kg, und man schätzt auf eine Ausbeute von 1500 Tonnen jährlich, wenn der Ofen mit kaltem Rohmaterial beschickt wird. Der Stahl soll ganz vorzüglich sein und sich durch Festigkeit, Dichte, Gleichförmigkeit und Zähigkeit auszeichnen. Besonders hervorgehoben wird auch die Leichtigkeit, mit der sich der Stahl kalt (in ungehärtetem Zustande) bearbeiten lässt. Gehärtet zerspringt er weniger leicht als gewöhnlicher Stahl. Die guten Eigenschaften werden darauf zurückgeführt, dass das Material frei von Gasen ist. Spezielle Stahlsorten, wie Nickel-, Chrom-, Mangan- und Wolframstahl sind leicht herzustellen. Der in Gysinge hergestellte Chrom- und Wolframstahl ist besonders gut für Drehbankwerkzeuge befunden worden. Auch soll der Gysinger Wolframstahl stärkere, permanente Magnete als andere Wolframstahlsorten geben, sich vor allem beim Härten nicht ziehen. H. D.

OZON.

Einfluss der Spannung auf die Bildung von Ozon. A. Chassy (Comptes rendus 134, 1298—1300). Chassy hat früher den Einfluss der Zeitdauer auf den Ozonreichtum der dem Ozonisator ausgesetzten Luft bestimmt und hat gefunden, dass die Ausbeute durch die Zeitdauer in gleicher Weise beeinflusst wird, wie hoch auch die Spannung ist. Je höher die Spannung, desto mehr Ozon wird natürlich in der Zeiteinheit gebildet. Die günstigste Spannung für das Ozonisieren von Sauerstoff zu finden, ist Gegenstand vorliegender Arbeit. Bei geringer Spannung bildet sich kein Ozon, erst von gewisser Spannung an, deren Absolutwert von der Gestalt des Ozonisators abhängt, beginnt die Ozonbildung und steigt von da ab beschleunigt mit wachsender Spannung. Nun kann man aber den Sauerstoff nicht über einen bestimmten Prozentgehalt an Ozon hinaus ozonisieren. Um vergleichbare Zahlen zu erhalten, muss man deshalb die Zeiten vergleichen, die man mit den verschiedenen Spannungen ozonisieren muss, um auf eine bestimmte Ozonmenge pro Kubikcentimeter zu kommen. Nennt man die so definierte Leistung des Ozonisators bei der Spannung 13200 Volt gleich 1, so ergiebt sich folgende Tabelle:

1000 Volt	9,0	9,18	9,54	10,1
Leistung beob.	0	0,023	0,061	0,153
Leistung ber.	—	—	—	—

1000 Volt	11,18	11,82	12,5	13,2
Leistung beob.	0,55	0,73	0,86	1
Leistung ber.	0,72	0,80	0,89	1

1000 Volt	16,5	20,4	26,60	34,50	41,0
Leistung beob.	1,58	2,40	3,70	6,70	9,9
Leistung ber.	1,56	2,39	3,88	6,83	9,65

Es ergiebt sich das Resultat, dass von einer bestimmten Spannung ab, in diesem Falle 12000 Volt, die Leistung proportional wird dem Quadrat der Spannung; der Proportionalitätsfaktor hängt natürlich von dem Apparat ab. Nach dieser mathematischen Beziehung sind die „Leistung ber.“ berechnet. H. D.

Ueber spontane Desozonisierung. Von E. Warburg (Berl. Akad. Ber. **48**, 1126—1139, 1901). Ozon entsteht aus Sauerstoff unter Volumverminderung und Wärme-Absorption, muss folglich bei hohen Drucken und hohen Temperaturen nach bekannten thermodynamischen Grundsätzen stabiler werden.

Warburg führt zunächst aus, dass ozonisierter Sauerstoff bei 200° ein Gleichgewicht anstrebt, welches nur unmerkliche Mengen Ozon enthält, daher muss a fortiori bei niederen Temperaturen ozonhaltiger Sauerstoff völliger Desozonisierung zustreben; mit welcher Geschwindigkeit, ist eine Frage: 1. der Temperatur, 2. des Reaktionsmechanismus.

Verschiedene Differenzialozonometer der in Fig. 195 gekennzeichneten Form, deren Gefässe *O* mit ozonisiertem, *H* mit gewöhnlichem Sauerstoff gefüllt und durch einen Schwefelsäurefaden im kapillaren **U**-Rohr getrennt waren, dienten zu den Versuchen.

Fig. 195.

Es zeigte sich, dass die an der Bewegung des H_2SO_4-Fadens ermessbare Desozonisierung bei gewöhnlicher Temperatur ausserordentlich langsam erfolgte, nämlich so, dass ein 6 bis 8 prozentiges Ozon in den ersten 100 Stunden etwa 0,5%, in den weiteren etwa 0,25% zurückging. Die Geschwindigkeit zeigte sich zudem erheblich von zufälligen äusseren Umständen abhängig.

Bei 100° treten die äusseren Einflüsse gegenüber der inneren Natur der Reaktion in den Hintergrund, so dass hier die Verfolgung der Geschwindigkeit Aufschluss über die Reaktionsordnung liefern konnte. Die Gleichung $2O_3 \rightarrow 3O_2$ verlangt eine bimolekulare Reaktion, und die Versuche ergeben in der That einen für eine Gasreaktion vorzüglichen Anschluss an diese Form der reaktionskinetischen Gleichung.

Von einer Mitteilung der Reaktionskonstanten kann abgesehen werden, da sie bei verschiedenen Versuchen aus unaufgeklärten Ursachen variierten, von erheblichem Interesse ist jedoch der Befund, dass auch für diese Reaktion die Regel van't Hoffs zutrifft, dass Temperaturerhöhung um 10° die Geschwindigkeit auf das 2,5 fache erhöht, wie aus Versuchen bei 126,9° (sied. $CaCl_2$-Lösung) abgeleitet werden konnte.

Die Litteraturangaben über eine bestimmte Zerfallstemperatur des Ozons sind somit dahin zu berichtigen, dass eine solche gar nicht existieren kann; man kann lediglich fragen, welche Temperatur erforderlich sei, um in einer bestimmten kurzen Zeit von einem gewissen Ozonisierungsgrad auf einen anderen sehr kleinen infolge der stets erfolgenden spontanen Desozonisierung zu gelangen. So geht nach der Berechnung des Verfassers eine Ozonisierung in 5 Minuten von 10% auf 0,1% herab, wenn das Ozongemisch sich auf etwa 170° befindet.

Durch Versuche an weniger getrocknetem Ozon konnte Shenstones Angabe nicht bestätigt werden, dass feuchtes Ozon stabiler als trockenes sei; vielmehr schien Feuchtigkeit die Desozonisierung sogar etwas zu begünstigen.

Um einen Begriff über die Grössenordnung der Desozonisierungsgeschwindigkeit zu geben, sei folgende Tabelle des Originals wiedergegeben:

bei 17°	100°	126,9°	verschwinden aus 1 Liter
0,000002	0,0157	0,177 g	Ozon in 1 Minute,

wenn vorher 1 g Ozon darin enthalten war.

R. A.

LITTERATURÜBERSICHT.

(B. f.) = Besprechung folgt.

Wissenschaftliche Elektrochemie.

Annalen der Physik (4) **9**, 115—147. W. Voigt. Die Elektronenhypothese und Theorie des Magnetismus.

ib. (4) **9**, 147—164. E. Klupathy. Theorie des Wehnelt-Unterbrechers.

ib. (4) **9**, 164—185. E. Bose. Ueber die Natur der Elektrizitätsleitung in elektrolytischen Glühkörpern. (B. f.)

ib. (4) **9**, 243—245. W. Hittorf. Bemerkungen zu dem Aufsatze von Nernst und Riesenfeld:

„Ueber elektrolytische Erscheinungen an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel. (B. f.)

Nature **66**, 58—59. Lord Rayleigh. Wird das Gewicht durch chemische Umsetzung beeinflusst? Verf. beantwortet die Frage mit Nein, weil man sonst ein Perpetuum mobile konstruieren könnte, indem man das chemische System in dem Zustande, wo es leichter ist, hebt, oben in den schweren Zustand übergehen lässt, und dann beim Fallen grössere Arbeit gewinnt, als man zum Heben aufgewendet hat. (Beiblätter **26**, 747.) H. D.

ib. **66**, 102—103. A. N. M. Die Erhaltung des Gewichtes und die Gesetze der Thermodynamik. Verf. weist im Anschluss an obige Arbeit von Rayleigh darauf hin, dass Rayleigh das Gesetz von der Erhaltung der Energie als Grundlage benutzt, welches aber schwerer zu prüfen sei, als das von der Erhaltung der Masse. H. D.

Phys. Zeitschr. **3**, 425—426. A. Heidweiller. Bemerkungen zu den Gewichtsveränderungen bei chemischer und physikalischer Umsetzung. Verf. macht im Anschluss an Rayleighs Kritik darauf aufmerksam, dass eine Umkehrbarkeit einer Reaktion nur ein idealer Grenzfall sei, der sich nicht vollkommen realisieren lässt, dem man nur nahe kommen kann. Er glaubt, dass die von ihm und Landolt beobachteten Gewichtsverminderungen (nur solche sind bisher beobachtet, nie Gewichtsvermehrungen) nicht durch die Umsetzung selbst, sondern durch sekundäre Vorgänge unbekannter Art hervorgerufen seien. (Beiblätter **26**, 748.) H. D.

Wien. Ber. **111** (26) 67—96. R. Wegscheider. Ueber den Einfluss der Konstitution auf die Affinitätskonstanten organischer Säuren. Verf. behandelt den Einfluss von Substitutionen auf die Affinitätskonstanten und berechnet aus den so gefundenen Einflüssen andere Konstanten, die aber nur z. T. mit den gefundenen übereinstimmen. (Beiblätter **26**, 755.) H. D.

Cambr. Proc. **11**, 337—339. H. O. Iones und O. W. Richardson. Ueber eine Methode zur Bestimmung der Konzentration von Wasserstoffionen in Lösungen. (B. f.)

Habilitationsschrift Freiburg i. B. 1902. W. Müller. Ueber die Zersetzungsgeschwindigkeit der Brombernsteinsäure in wässeriger Lösung.

Journ. am. chem. Soc. **24**, 297—317. S. W. Joung. Verhinderung chemischer Reaktionen durch fremde Substanzen. Viele organische Substanzen (vielleicht alle), sowie Cyankali, Hydroxylamin und Ammoniaksalze verhindern durch ihre Gegenwart Oxydationen durch freien Sauerstoff. Der verzögernde Einfluss bildet sich allmählich aus, tritt sogar oft mit der Zeit an Stelle eines sich zuerst merkbar machenden beschleunigenden Einflusses. Oft genügen millionstelnormale Zusätze für die Erscheinung. (Beiblätter **26**, 761.) H. D.

Centralblatt f. Mineralogie **1901**, 679—683. H. Franke. Künstliche Darstellung von Mineralien durch Sublimation.

Phil. Mag. (6) **3**, 188—122. V. H. Veley und J. J. Manley. Leitfähigkeit und Ausdehnungskoëffizient von Sapetersäure. (B. f.)

Bull. de Belg. **1902**, 20—28. P. de Heen. Der Iodynamismus. Iodynamismus nennt Verf. die Dynamik der Ionen. Verf. bespricht die Ionentheorie und will die „dem Energiegesetz widersprechende" Dissociationstheorie, durch eine neue ersetzen, die aber nach dem Referat von Kauffmann, dem wir diese Mitteilung entnehmen, der ersteren gleich wird, wenn man die Gleichgewichtslehre einführt. (Beiblätter **26**, 798.) Die Worte „dissociiert" und „undissociiert" passen dem Verf. nicht, er wünscht statt dessen, „iodynamisch" und „aniodynamisch". H. D.

Phil. Mag (6) **3**, 512—514. P. Lewis. Die Rolle des Wasserdampfes in der Leitung durch Gase. Trowbidge hat die Ansicht geäussert, dass die Gase nur leiten, wenn Spuren von Wasserdampf und Sauerstoff vorhanden sind. Verf. widerspricht dem. (Beiblätter **26**, 799.)

Nature **65**, 413—444. J. S. Townsend. Identität der auf verschiedene Weise erzeugten negativen Ionen. Verf. glaubt gefunden zu haben, dass die durch Röntgenstrahlen, Ionenstoss u. s. w. in verschiedenen Gasen erzeugten negativen Ionen stets identisch und kleiner als Wasserstoffatome sind. (Beiblätter **26**, 800.) H. D.

Dissert. Kiew 1901. J. Kossonogow. Zur Frage der Elektrika. (Beiblätter **26**, 826.)

Manch. Mem. and Proc. **46** (2), Nr. 6, 5 Seiten. R. S. Hutton. Schmelzen des Quarzes im elektrischen Ofen. Verf. empfiehlt den Moissanschen Ofen zur Quarzbläserei. (Beiblätter **26**, 826.)

Zeitschr. f. angew. Chemie **15**, 773—779. F. Winteler. Die Bildung des Chlorkalkes unter Zugrundelegung des Massenwirkungsgesetzes. (B. f.)

ib. **15**, 809—811. G. Keppeler. Anschauungen über den Schwefelsäurekontaktprozess.

Comptes rendus **134**, 1575—1577. G. Moreau. Ionengeschwindigkeit in salzhaltigen Flammen. (B. f.)

Chemiker-Zeitung **26**, 619—620. B. Neumann. Elektroden für Elektrolyse. Es werden verschiedene Elektrodenformen besprochen; Verf. zieht Platinnetzelektroden allen anderen vor.

Apoth.-Zeit. **17**, 490—491. O. Schmatolla. Ueber Hydratbildung in wässerigen Lösungen.

Monatshefte für Chemie **23**, 502—511. J. Billitzer. Fähigkeit des Kohlenstoffes, Ionen zu bilden. (B. f.)

Acetylen in Wissensch. u. Ind. **5**, 193—195. O. Sandmann. Ueber einige neue Reaktionen des Calciumcarbides und Acetylens. Vergl. S. 397.

Journ. of am. chem. Soc. **24**, 719—735. G. W. Rockwell. An Electrolytic Study of Pyroracemic Acid.

Transact. of Amer. Electrochem. Soc. **1**, 1—39. Historische Skizze über die Gründung, Statuten und den Bestand der neuen Gesellschaft.

ib. **1**, 41—52. J. W. Richards. An University Course in Elektrochemistry.

ib. **1**, 66—68. W. D. Bancroft. Note on the Gladstone-Tribe couple. (B. f.)

ib. **1**, 69—86. C. J. Reed. The nascent state. (B. f.)

ib. **1**, 105—113. H. S. Carhart. A novel concentration Cell. (B. f.)

ib. **1**, 119—125. L. Kahlenberg. Current electrochemical theories. (B. f.)

ib. **1**, 177—179. H. Schlundt. On the relative velocities of the ions in solutions of silver nitrate in pyridine and acetonitrile. (B. f.)

ib. **1**, 181—185. K. Norden. On a new type of electrolytic meter. (B. f.)

ib. **1**, 195—220. E. F. Roeber. A thermodynamical note on the Theorie of the Edison accumulator. (B. f.)

ib. **1**, 221—228. J. W. Richards. Electrolysis by an alternating current. (B. f.)

ib. **1**, 229—245. A. Reuterdahl. The atom of electrochemistry. (B. f.)

Chem. News **86**, 65—67. L. G. Kollock und E. F. Smith. The electrolytic method applied to Uranium. Nach Journ. am. chem. Soc. Siehe diese Zeitschr. **7**, S. 957.

Comptes rendus **135**, 129—132. Berthelot. Actions électrolytiques manifestes, développées par les piles constituées par la réaction de deux liquides renformant l'un acide, l'autre un alcali. (B. f.)

ib. **135**, 161—163. Mdm. Curie. Sur le poids atomique du radium. Für Silber = 107,8, und Chlor = 35,4 erhielt Frau Curie für Radium, welches zweiwertig ist, das Atomgewicht 225 ± 1. H. D.

ib. **135**, 170—172. Sterba. Étude du siliciure de cérium. Ceroxyd und Silicium, im Kohlentiegel zusammen elektrisch erwärmt, ergaben ein Silicid $CeSi_2$. H. D.

ib. **135**, 237—240. A. Leduc. Sur l'équivalent électrochimique de l'argent. (B. f.)

L'Éclairage électrique **32**, 153—155. G. Arth. Analyse électrolytique. Es werden die Arbeiten von Bindschedler über *Hg*, von Brunck über *Bi*, und von Moltke-Hansen über Blei und Mangan besprochen. H. D.

Technische Elektrochemie.

Centralbl. f. Akkum. **3**, 193—196. G. Rosset. Galvanisches Element, dessen Depolarisatorgemisch den Sauerstoff der Luft „einatmet". (B. f.)

ib. **3**, 209—213. K. Norden. Die Aussichten für einen leichten Akkumulator.

Elektrochem. Zeitschr. **9**, 95—97. J. R. Rabinowicz. Zur Frage der Lebensdauer und des Gewichtes von Akkumulatoren.

ib. **9**, 99—101. Th. Gross. Elektrolytische und chemische Versuche über Silicium. Verf. behandelte nach seinen alten Methoden Kieselsäure, und bekam auch hier, wie ja stets bei seinen Versuchen, neue Körper, Zersetzungsprodukte des Siliciums, wie er behauptet. H. D.

ib. **9**, 101—104. H. Lienau. Der Bauxit.

ib. **9**, 104—108. R. Mewes. Leitungswiderstand, bezw. -Vermögen von Metallen, Legierungen und gelösten Elektrolyten. (B. f.)

L'Electrochimie **7**, 1902. F. Soppé. Ueber elektrolytisches Beizen der Metalle. Elektrochem. Zeitschr. **9**, 109 ref.

Transact. of Amer. Electrochem. Soc. **1**, 53—63. C. L. Collins. Graphite Electrodes in electrometallurgical processes. (B. f.)

ib. **1**, 87—93. P. G. Salom. The electrical reduction of Lead. (B. f.)

ib. **1**, 95—104. Titus Ulke. Electrolytic refining of composite metals. (B. f.)

ib. **1**, 114—117. E. R. Taylor. The manufacture of bisulphide of carbon in the electric furnace. (B. f.)

ib. **1**, 127—129. H. H. Dow. A zinkbromide storage battery. (B. f.)

ib. **1**, 131—139. N. S. Keith. Continous electrolysis of solutions of metals. (B. f.)

ib. **1**, 141—146. S. S. Sadtler. A method of electrolytic production of Zink from its ores. (B. f.)

ib. **1**, 147—163. C. F. Burgess und C. Hambuechen. The electrolytic Rectifier. (B. f.)

ib. **1**, 165—175. C. E. Acker. Caustic alcalies and chlorine by the dry electrolytic process. (B. f.)

ib. **1**, 187—194. W. Mac A. Johnson. The reversible copper oxide plate. (B. f)

Electrician **49**, 679—681. A. Philip. The Financial Basis and Design of Electrolytic Metal Refineries.

ib. **49**, 641—644, 681—683. J. Swinburne. The Electrolysis of Gas Mains. Bespricht die Korrosion von Gasleitungen durch vagabondierende Ströme. H. D.

Electrical World and Engineer **40**, 159—161. The fixation of atmospheric Nitrogen. Beschreibung einer Anlage in Niagara. (B. f.)

Eingelaufene Bücher. (B. f.)

Handbuch der Elektrotechnik, I. Band, 1. Abt. Heinke und Ebert. Elektrophysik und Elektromagnetismus I. Verlag von Hirzel, Leipzig.

Handbuch der Elektrotechnik. XII. Band. J. Noebels, A. Schluckebier und O. Jentzsch. Telegraphie und Telephonie. Verlag von Hirzel, Leipzig.

Neue Rechte, neue Pflichten! Rede von W. von Oechelhaeuser vor der 43. Hauptversammlung des Vereins Deutscher Ingenieure.

VORLESUNGEN ÜBER ELEKTROCHEMIE UND PHYSIKALISCHE CHEMIE AUF DEUTSCHSPRACHIGEN HOCHSCHULEN

im Wintersemester 1902.

Wie stets in den letzten Jahren, beschränken wir uns auch diesmal wieder auf eine statistische Uebersicht über die Entwicklung des physikalisch-chemischen und elektrochemischen Unterrichts auf deutschen Hochschulen. Wegen der übrigen chemischen, physikalischen und mathematischen Vorlesungen und Uebungen verweisen wir auf die Hochschulnachrichten Nr. 10 des 12. Jahrganges (Akademischer Verlag in München). Wir danken den Hochschulen bestens für die Zusendung ihrer Vorlesungsverzeichnisse.

Aachen. Borchers (Metallhüttenkunde ausser Eisen; Kleines und grosses elektrometallurgisches Praktikum; Entwerfen elektrometallurgischer Apparate). Classen (Allgemeine und anorganische Experimentalchemie nebst Lehren der Chemie und Elektrochemie; Elektrochemisches Praktikum). Danneel (Physikalische Chemie; Grundlagen der physikalischen Chemie).

Basel. Kahlbaum (Ausgewählte Kapitel der physikalischen Chemie; Colloquium über theoretische Chemie; Physikalisch-chemisches Praktikum). Fichter (Einführung in die Elektrochemie).

Berlin (Universität). Fock (Einleitung in die Chemie und Physik). Planck (Theorie der Wärme; Thermochemie). Jahn (Allgemeine theoretische und physikalische Chemie). Meyerhoffer (Elektrochemie); van't Hoff (Ausgewählte Kapitel der physikalischen Chemie). Meyer (Beziehung zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Zusammensetzung). Landolt und Jahn (Physikalisch-chemische Arbeiten).

Berlin (Technische Hochschule). Knorre (Praktische Arbeiten im elektrochemischen Laboratorium; Allgemeine Elektrochemie und Anwendung der Elektrolyse in der chemischen Industrie). Traube (Physikalische Chemie; Physikalisch-chemische Uebungen). Arndt (Ausgewählte Teile der physikalische Chemie). Dolezalek (Theorie der galvanischen Elemente und Akkumulatoren).

Bern. Friedheim (Anwendung der Elektrolyse in der chemischen Technik). Mai (Ionentheorie).

Bonn. Loeb (Physikalische Chemie II; Physikalisch-chemische Untersuchungsmethoden, physikalische Chemie für Mediziner; Uebungen in physikalisch-chemischen Untersuchungsmethoden, selbständige Arbeiten auf dem Gebiete der physikalischen Chemie und Elektrochemie); Rimbach (Uebungen in physikalisch-chemischen Untersuchungsmethoden).

Braunschweig. Peukert (Grundzüge der Elektrochemie). Bodländer (Physikalische Chemie; Elektrochemie; Metallurgie; Arbeiten im Laboratorium für physikalische Chemie und Elektrochemie).

Breslau. Ahrens (Technische Elektrochemie). Abegg (Physikalisch-chemisches Colloquium; Physikalische Chemie; Elektrochemisches Praktikum).

Darmstadt. Schering (Mechanische Wärmetheorie). Rudolphi (Physikalische Chemie; Physikalisch-chemisches Colloquium; Physikalisch-chemische Uebungen und Arbeiten). Dieffenbach (Elektrochemie; Metallurgie; Chemisches Praktikum für Elektrochemiker; Elektrochemisches Praktikum). Neumann (Ausgewählte Kapitel aus der physikalischen Chemie; die Nutzmetalle; Elektroanalyse). Vaubel (Theoretische Chemie; Uebungen zur theoretischen Chemie).

Dresden. Foerster (Elektrochemie, Theorie und Anwendung; Physikalische Chemie II; Praktikum für Elektrochemie; Grössere Arbeiten in Elektrochemie und physikalischer Chemie). Müller (Ausgewählte Kapitel aus der physikalischen Chemie).

Erlangen. Henrich (Elektrochemisches Praktikum). Jordis (Elektrochemie; Elektrochemisches Praktikum).

Freiburg i. B. Meyer (Elektrochemie; Wärmetheorie; Elektroanalyse; Physikalisch-chemische Uebungen und Arbeiten).

Göttingen. Bose (Physikalische Methoden der Chemie). Nernst (Theoretische Chemie; Physikalisch-chemische Uebungen; neuere Atomistik; Physikalisch-chemisches Colloquium). Coehn (Technische Elektrochemie).

Halle-Wittenberg. Roloff (Elektrochemie, Theorie und Anwendung).

Hannover. Dieterici (Wärmetheorie). Behrend (Physikalische Chemie).

Heidelberg. Pockels (Wärmetheorie). Bredig (Chemische Gleichgewichtslehre; Einführung in die physikalische Chemie).

Karlsruhe. Engler (Theoretische Chemie). Le Blanc (Ueberblick über die theoretische und technische Elektrochemie; Physikalische Chemie I und II; Wissenschaftliche Grundlagen der analytischen Chemie; Physikalisch-chemisches Colloquium; Physikalisch-chemisches und elektrochemisches Praktikum). Haber (spezielle technische Elektrochemie; Chemie der Gase; ausgewählte Kapitel der chemischen Technologie vom Standpunkt der physikalischen Chemie).

Kiel. Rügheimer (Chemische Dynamik). Biltz (Physikalische Chemie der Aggregatzustände).

Leipzig. Ostwald (Elemente der allgemeinen und physikalischen Chemie; Chemisches Praktikum; Physikalisch-chemisches Praktikum; Besprechung wissenschaftlicher Arbeiten). Luther (Besprechung neuerer Arbeiten; Seminar). Bodenstein (Angewandte Elektrochemie).

Münster. Heydweiller (Physikalisches und physikalisch-chemisches Colloquium).

Rostock. Wachsmuth (Wärmetheorie). Kümmell (Thermochemie; Atomtheorie, Kleines und grosses physikalisch-chemisches Praktikum).

Strassburg. Cantor (Physikalische Chemie; Praktische Uebungen in der physikalischen Chemie). Köhl (Grundzüge der theoretischen Chemie).

Würzburg. Ley (Chemische Statik und Dynamik).

Zürich (Polytechnikum). Constam (Physikalische Chemie; Physikalisch-chemisches Colloquium; Anwendung physikalischer Methoden in der Chemie; Physikalisch-chemisches Vollpraktikum). Lorenz (Allgemeine Elektrochemie; Chemische Dynamik; Elektrochemisches Praktikum für Anfänger und für Vorgerücktere; Anwendung physikalischer Methoden in der Chemie; Physikalisch-chemisches Vollpraktikum). Lunge (Metallurgie).

Zürich (Universität). Werner (Elektrochemische Uebungen). Schall (Leitfähigkeit; Lösungstheorie; Innere Reibungen von Lösungen und Lösungsmitteln).

Weder Elektrochemie noch physikalische Chemie wird getrieben in: **Greifswald, Jena, Tübingen, Innsbruck.**

PATENTNACHRICHTEN

für die elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Patenterteilungen.

Erteilt am 7. Juli 1902:

Felt, Chicago, Verfahren und Apparat zur Gewinnung von Sauerstoff und Stickstoff aus atmosphärischer Luft mittels Alkalimanganates. Nr. 134134 vom 11. 10. 98. Kl. 12i.

Roeder und Grünwald, Oberlaa-Wien, Verfahren zur Herstellung von Cyanalkalien. Nr. 134102 vom 24. 3. 01. Kl. 12k.

Weise, Wiesbaden, Verfahren zum Auflösen aufgeglühten Chromoxyds in Säuren zu den entsprechenden Chromoxydsalzen. Nr. 134103 vom 16. 6. 01. Kl. 12m.

May, Halle a. S., Galvanisches Element nach Art des Meidinger-Elementes. Nr. 134024 vom 15. 9. 01. Kl. 21b.

Stanecki, Lemberg, Verfahren zur Herstellung von sehr porösen und steinharten Sammlerplatten. Nr. 134175 vom 2. 4. 99. Kl. 21b.

Ganz & Co., Eisengiesserei und Maschinenfabrik, A.-G., und Szanka, Budapest, Verfahren zur Befestigung gutleitender Kontakte auf keramischen, kohlehaltigen Widerstandskörpern. Nr. 134025 vom 14. 8. 00. Kl. 21c.

The Union Carbide Company, Chicago, Elektrischer Ofen mit drehbarer Ofensohle. Nr. 134028 vom 9. 8. 00. Kl. 21h.

Kuhnt, Berlin, Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung abhebbarer Schichten. Nr. 134110 vom 30. 12. 00. Kl. 22i.

Haber und Savelsberg, Ramsbeck i. W., Verfahren zum Polen von Blei, Kupfer und anderen Metallen mittels Wasserdampfes. Nr. 133975 vom 17. 2. 01. Kl. 40a.

Am 14. Juli 1902:

Theisen, Baden-Baden, Verfahren zur Reinigung von Gasen und zur Gewinnung von in den Gasen enthaltenen Bestandteilen. Zusatz zu Patent Nr. 111825. Nr. 134305 vom 26. 2. 01. Kl. 12e.

The Blast Furnace Power Syndikate, Lim., London, Apparat zum Kühlen und Reinigen von Hochofengasen. Nr. 134371 vom 4. 9. 01. Kl. 12e.

Frank, Charlottenburg, Verfahren zur Gewinnung von Ammoniak aus Cyanamidsalzen. Nr. 134289 vom 25. 11. 00. Kl. 12k.

Forester, Swansea, England, Verfahren zur Gewinnung von nicht hygroskopischem Kochsalz in reinem, körnigem Zustande. Nr. 134233 vom 29. 5. 01. Kl. 12l.

Dewis, Washington, Verfahren zum Kohlen der Oberfläche von Eisen- und Stahlgegenstände mit Hilfe des elektrischen Stromes. Nr. 134356 vom 12. 11. 01. Kl. 18c.

Schumann & Co., Leipzig-Plagwitz, Vorrichtung zum Schmelzen von Legierungen oder leicht schmelzbaren Metallen und Giessen derselben unter Druck. Nr. 134202 vom 10. 1. 02. Zusatz zu Patent Nr. 131059. Kl. 31c.

Henneberg & Pape, Hamburg, Verfahren zur elektrolytischen Fällung und Amalgamation von Metallen. Nr. 134244 vom 19. 6. 01. Kl. 40a.

Göttig, Berlin, Verfahren zur Vergoldung von Metallen mittels selbstthätiger Reduktion. Nr. 134428 vom 21. 12. 01. Kl. 48b.

Société Anonyme „Trust Chimique", Lyon, Verfahren zum Löslichmachen von Stärke mittels Persulfats. Nr. 134301 vom 30. 5. 01. Kl. 89k.

Am 21. Juli 1902:

Zanner, Brüssel, Verfahren zur Gewinnung hochkonzentrierter Schwefelsäure aus Kammer-, bezw. Glowerturmsäure. Nr. 134661 vom 2. 4. 01. Kl. 12i.

The Ampère Electrochemical Company, Jersey-City, Verfahren zur Darstellung von Kampfer. Nr. 134553 von 13. 9. 00. Kl. 12o.

Rübel, Berlin, Verfahren zum Giessen von Phosphor-Aluminiumlegierungen. Nr. 134582 vom 17. 8. 01. Kl. 31c.

Sherard Cowper-Coles & Co., Lim., London, Verfahren zum Verzinken metallischer Gegenstände. Nr. 134594 vom 1. 8. 01. Kl. 48b.

Am 28. Juli 1902:

Knickerbocker Trust Comp., New York, Verfahren zur Herstellung von Sammlerplatten durch Zusammenpressen von fein verteiltem Blei. Nr. 134701 vom 25. 3. 00. Kl. 21b.

Bremer, Neheim a. Ruhr, Verfahren zum Löten und Schweissen von Metallen mittels elektrischen Lichtbogens. Nr. 134706 vom 28. 7. 00. Kl. 21h.

GESCHÄFTLICHE MITTEILUNGEN.

Von den Akkumulatorenwerken Syst. Pollak erhielten wir eine Preisliste über stationäre Akkumulatoren. Sie enthält Abbildungen von Platten und von Einzelheiten der Zusammensetzung und isolierten Aufstellung, sowie Preistabellen von den kleinsten Typen, zu Messzwecken geeignet, bis zu grossen Elementen von 1870 Ampère Entladestromstärke und 7500 Ampèrestunden Kapazität.

Von den Deutschen Elektrizitätswerken zu Aachen, Garbe, Lahmeyer & Co., erhielten wir Preislisten von ihren weitbekannten Gleichstromdynamos und Gleichstrommotoren, enthaltend Beschreibungen

und Abbildungen, Leistungen, Preise, Fundamentzeichnungen, Maassskizzen u. s. w.; die Firma verweist besonders auf ihre Düsseldorfer Ausstellung

Hartmann & Braun in Frankfurt a. M. sandten uns eine reiche, interessante Preisliste über ihre elektrischen, magnetischen und optischen Messinstrumente und Hilfsapparate für den Laboratoriumsgebrauch (L-Liste). Der Inhalt der Liste setzt sich zusammen aus Apparaten zur Beobachtung von Spiegelinstrumenten, Galvanometern, elektrodynamischen Messinstrumenten, Normalien nach den Modellen der physikalisch-technischen Reichsanstalt, Widerstandsmessvorrichtungen, Induktorien, Elementen, magnetischen Messvorrichtungen und optischen Apparaten. Auf die oft genug anerkannte Vorzüglichkeit Hartmann & Braunscher Apparate brauchen wir kaum mehr hinzuweisen.

Der Elektrotechnische Verein zu Leipzig sandte uns ein Exemplar seiner Satzungen und ein Mitgliederverzeichnis. Der Verein bezweckt die Förderung der Interessen der Elektrotechnik in wissenschaftlicher, technischer und wirtschaftlicher Beziehung durch Vorträge und Berichte über neue Entdeckungen, Erfindungen u. s. w., durch Vorführung von Apparaten und Instrumenten, und durch Besichtigung industrieller Anlagen.

Die deutsche Xylolith-(Steinholz-) Fabrik sandte uns eine mit günstigen Empfehlungen versehene Preisliste und Beschreibung ihrer gegen Frost, Hitze, Feuchtigkeit, schwache Säuren und Basen unempfindlichen Laboratoriumstische.

Die Preisliste *H* von Friedrich Bussenius-Berlin (Oranienstrasse 58), Elektrochemische Fabrik und Feinmechanische Werkstatt, enthält Glühlampen, Elemente, kleine Motoren, Teile davon, Induktorien, Röntgenapparate, Messbrücken, Messinstrumente, Telephonanlagen, Leitungen und Zubehör u. s. w.

NEUE BÜCHER.

Acht Vorträge über physikalische Chemie. Von J. H. van't Hoff, gehalten auf Einladung der Universität Chicago 20. bis 24. Juni 1901. 81 Seiten. Verlag von Vieweg & Sohn, Braunschweig 1902.

Diese acht prächtigen, nach dem Stenogramm wiedergegebenen improvisierten Vorträge unseres Meisters über die Beziehungen der physikalischen Chemie zu Chemie, Industrie, Physiologie und Geologie werden nicht nur dem Hörerkreis, vor dem sie gehalten sind, sondern jedem, der sich für unsere Wissenschaft interessiert, hochwillkommen sein. Es wird genügen, auf das Erscheinen des Büchleins hinzuweisen, um es dem Zweck, von unseren Lesern gelesen zu werden, zuzuführen.

R. A.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie (früher Deutsche Elektrochemische Gesellschaft).

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Landtagsabgeordneten Dr. H. T. Böttinger, Elberfeld, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Bunsen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit, und zwar nach dem Auslande unter Kreuzband, nach dem Inlande ohne solches, wie bei Tageszeitungen. Die Nachlieferung fehlender Nummern ist deshalb im Inlande möglichst bald bei der Bestell-Postanstalt nachzusuchen, ebenso ist diese — wie auch die Geschäftsstelle — von Adressenänderungen zu benachrichtigen. Etwaige weitere Mitteilungen über fehlende Hefte, insbesondere vom Auslande, sind an die Geschäftsstelle zu richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 25. September einschliesslich) zu erheben.

Nr. 830. Bechhold, Dr. J., Frankfurt a. M., Neue Kräme 19/21; durch G. Bredig.

Adressenänderungen.

Nr. 189. Wolffenstein, jetzt: Professor, Berlin W., Landgrafenstrasse 14.

„ 715. Stavenhagen, jetzt: Berlin-Grunewald, Humboldtstrasse 5.

„ 760. Osaka, jetzt: Tokio, Higher Normal School.

„ 844. Sackur, jetzt: Berlin W., Genthiner Strasse 20 (ab 1. X.).

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT
FÜR
ELEKTROCHEMIE.

Herausgegeben

von der Deutschen Bunsen Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie
(früher Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft)

unter Leitung von

Prof. Dr. R. ABEGG-Breslau.

Verlag von WILHELM KNAPP in Halle a. S.

Nr. 38. | 18. September 1902. | VIII. Jahrgang.

Die Zeitschrift für Elektrochemie erscheint wöchentlich einmal an jedem Donnerstag im monatlichen Umfang von etwa 8 Bogen. Das Abonnement kostet vierteljährlich Mk. 5,—. Für Mitglieder der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft kostenfrei. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post (Post-Zeitungs-Katalog Nr. 8485), sowie die Verlagsbuchhandlung von Wilhelm Knapp in Halle a. S., Mühlweg 19, entgegen; Inserate werden für die dreigespaltene Petitzeile mit 30 Pfg. berechnet. Bei Wiederholungen tritt Ermässigung ein.

Die Adresse der Redaktion für Manuskripte u. s. w. ist: Professor Dr. R. Abegg, Breslau, Kaiser Wilhelmstrasse 70. Alle **geschäftlichen Zusendungen** werden an Herrn Privatdozent Dr. H. Danneel, Aachen, Theresienstrasse 19, erbeten. Von Originalarbeiten werden, wenn andere Wünsche **auf den Manuskripten** oder **Korrekturbogen** nicht geäussert werden, den Herren Autoren 25 Sonderabdrücke zugestellt.

Inhalt des achtunddreissigsten Heftes.

Namen- und Sach-Register.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 38. 18. September 1902. VIII. Jahrgang.

DIE ELEKTROLYSE VON GESCHMOLZENEM ÄTZNATRON UND ÄTZKALI.

Von *M. Le Blanc* und *J. Brode*.

(Physikalisch-chemisches [elektrochemisches] Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.)

Erste Mitteilung: Die Elektrolyse von geschmolzenem Aetznatron.

(Fortsetzung und Schluss.)

III. Quantitative Messungen des an den Elektroden abgeschiedenen Wasserstoffs und Sauerstoffs.

Die vorstehend mitgeteilten qualitativen Beobachtungen deuten darauf hin, dass bei den Unstetigkeitspunkten in den Stromdurchgangskurven neue chemische Reaktionen eintreten. In der That hat man ja Grund, bei allen derartigen Punkten das Einsetzen einer neuen Reaktion anzunehmen, selbst dann, wenn die beobachteten Produkte des neuen Prozesses mit denen des schon vorher stattgefundenen Vorganges identisch sind. In diesem Falle ist es nur nötig, als primäre Reaktion einen neuen Vorgang (z. B. Entladung eines Alkali-Ions in wässeriger Lösung) anzunehmen, dessen Produkte auf die im Elektrolyten vorhandenen Stoffe sekundär momentan einwirken, so dass sie unserer direkten Wahrnehmung entgehen (z. B. freies Alkalimetall auf Wasser). Bei der Elektrolyse von geschmolzenem Aetznatron schien uns in keinem Falle die Zuhilfenahme der Hypothese sekundärer Reaktionen nötig, und wir möchten solche Zersetzungspunkte, an welchen sich das Eintreten einer neuen Reaktion objektiv nachweisen lässt, als „Zersetzungswerte von reeller Bedeutung“ bezeichnen Sicheren Aufschluss über die reelle Bedeutung solcher Punkte können im allgemeinen nur quantitative Messungen der Elektrolysenprodukte unter- und oberhalb der Zersetzungswerte geben. In vorliegendem Falle schien die quantitative Bestimmung des ausgeschiedenen Wasserstoffes und Sauerstoffes nicht schwierig ausführbar und für die nähere Kenntnis der Vorgänge nützlich.

Beistehend gezeichneter Apparat (Fig. 196) diente uns zum Auffangen der Gase.

Wir hatten uns sowohl Apparate aus Eisen wie aus Nickel anfertigen lassen. Für die Sauerstoffbestimmung schien uns die Verwendung von Eisen nicht rätlich, denn durch Oxydation der nicht von der Schmelze benetzten Teile könnte doch ein Verlust an Sauerstoff entstehen. Dagegen zogen wir für Wasserstoff Eisen vor. Denn da die Nickelrohre eine schmale Lötnaht

K Kapsel aus Eisen, bezw. Nickel.
n Niet- und Lötstellen an der Kapsel.
T Trichterrohr aus Glas, in *K* eingekittet.
E Elektrode (zugleich Thermometerrohr), in *T* eingekittet.
→ Tiefe, bis zu welcher der Apparat in die Schmelze getaucht wurde.

Fig. 196.

(Silberlot) hatten, und das Nickel selbst etwas porös zu sein schien, so liessen sie sich nicht völlig dicht herstellen, was bei der Sauerstoffbestimmung keinen Fehler verursachte, da darauf gehalten wurde, dass während der Gasentwicklung der Elektrodenraum stets gerade unter Atmosphärendruck stand, bei der Wasserstoffbestimmung infolge der hohen Diffusionsfähigkeit dieses Gases jedoch sehr lästig gewesen wäre. Selbst die Dichtung des Eisenapparates für Wasserstoff machte uns Schwierigkeiten. Ob bei Temperaturen zwischen 300 bis 400° die Durchlässigkeit des Eisens bereits merkbar wird, oder ob das uns gelieferte Material nicht von besonderer Qualität

war: kurz, wir konnten völlige Dichtung nicht erzielen. Wir halfen uns in der Weise, dass wir vor und nach jedem Versuch den Apparat, nachdem sein Wasserstoffinhalt unter Atmosphärendruck gestellt war, etwa 5 Minuten sich selbst überliessen, die Menge des herausdiffundierten Wasserstoffs an der Bürette ablasen und hieraus die Korrektion für die Dauer eines Versuches berechneten. Dauerte er auch 5 Minuten, so zählten wir das Volum des herausdiffundierten Wasserstoffs einfach zu der im Versuche erhaltenen Gasmenge hinzu. Die Korrektionen sind bei jedem Versuch besonders angegeben und haben sich für gleiche Zeiten stets annähernd gleich erwiesen.

Der Kathodenapparat war durch einen gasdichten Gummischlauch mit dem Dreiweghahn einer in $^1/_5$ ccm geteilten, 100 ccm fassenden Gasbürette verbunden; in dieser befand sich als Sperrflüssigkeit Wasser, dessen Niveau durch einen beweglichen, mit der Bürette kommunizierenden Behälter nach Belieben gehoben und gesenkt werden konnte. Vor Beginn einer Versuchsreihe wurde unter Benutzung des oberen Ansatzstückes der Bürette, das mit einem Wasserstoffentwicklungsapparate in Verbindung stand, vermittelst des Dreiweghahnes der Kathodenapparat mit Wasserstoff gefüllt und sodann durch Drehung des Hahnes letzterer mit dem Innern der Gasbürette in Verbindung gebracht. Nach Bestimmung der Korrektion konnte dann die Elektrolyse beginnen.

Der Anodenapparat war mit einer gleichen Bürette wie die zuvor beschriebene verbunden, nur war hier Luftfüllung.

Zur bequemen Verwertung der Resultate war bei diesen Versuchen ausser einem Ampèremeter stets ein Knallgasvoltameter nach Oettel in den Stromkreis eingeschaltet; natürlich musste dafür gesorgt werden, dass die Temperatur der drei Büretteninhalte sehr nahe gleich war. Wir waren zuerst in Sorge, dass vielleicht wegen ungenügender Temperaturkonstanz der Elektrodenapparate die Gasvolumina erhebliche Schwankungen aufweisen würden und auch die bei der Elektrolyse aus dem heissen Apparate durch den Gummischlauch in die Bürette gedrängten Gase erst langsam die Temperatur der Umgebung annehmen würden; doch haben sich Uebelstände in dieser Beziehung nicht gezeigt, thermische Nachwirkungen hatten wir nicht zu verzeichnen.

Als Elektrolysiergefäss benutzten wir Nickelschalen von 15 cm mittlerem Durchmesser und 10 cm Höhe, welche bis zu einem Rande von etwa 3 cm gefüllt waren und mit freier Flamme geheizt wurden.

Bemerkt mag noch werden, dass die in der Kathode und Anode steckenden Thermometer sofort nach Stromschluss einen Temperaturanstieg von einigen Graden zeigten, der während der Elektrolyse erhalten blieb, um nach der Beendigung schnell wieder zu verschwinden. Es ist möglich, dass die Stromwärme diese Wirkung hervorruft; doch kann auch die durch die aufsteigenden Gase bewirkte Rührung schuld daran sein; denn da die Elektrode nur etwa 4 cm in die Schmelze tauchte, zeigte das Thermometer meistens eine etwas zu niedrige Temperatur an. Bei jedem Versuch wurde gewartet, bis dieser Temperaturanstieg verschwunden und der frühere Wert wieder erreicht war. Im übrigen war genügende Temperaturkonstanz unschwer zu bewerkstelligen.

XIII.

Frisch geschmolzenes, etwas wasserhaltiges Aetznatron.

Temperatur etwa 324^0. Stromstärke 0,9 Amp., Elektrodenspannung 1,8 Volt.

Es wurden entwickelt 83,7 ccm Knallgas, 14,6 (statt 27,90) Sauerstoff, 51,90 + 3,60 (Korrektion) = 55,50 (statt 55,80) Wasserstoff.

Bei einem weiteren Versuche unter nahe denselben Umständen, 1,85 Volt und 0,8 Amp., wurden gefunden:

82,3 ccm Knallgas, 9,1 (statt 27,8) Sauerstoff, 51,60 + 4,70 = 56,30 (statt 54,80) ccm Wasserstoff.

Die eingeklammerten Zahlen bedeuten die im Knallgas enthaltene Anzahl Kubikcentimeter Sauerstoff, bezw. Wasserstoff, also die theoretische Gasausbeute.

Nun wurde die Spannung auf 2,7 Volt erhöht und bei 1,0 Amp. elektrolysiert, dabei ergaben sich:

83,2 ccm Knallgas, 9,7 (statt 27,7) ccm Sauerstoff, 45,4 + 3,2 = 48,6 (statt 54,90) ccm Wasserstoff.

Wurde dann wieder die Spannung erniedrigt auf 1,9 Volt, Amp. = 0,5, so wurde gefunden:

80,4 ccm Knallgas, 5,7 (statt 26,8) ccm Sauerstoff, 45,10 + 3,90 = 49,00 (statt 53,60) ccm Wasserstoff.

Die Temperatur war bei diesem letzten Versuch nur etwa 5° höher. Aus einer anderen Versuchsreihe, die bei etwa 334° gemacht ist, sei noch folgender Versuch mit höherer Stromdichte angeführt:

Spannung 4,7 Volt, Stromstärke 5,6 Amp.
91,6 ccm Knallgas, 28,6 (statt 30,5) ccm Sauerstoff, 41,50 + 0,80 = 42,30 (statt 61,00) ccm Wasserstoff.

Hierbei war nach Oeffnung des Stromes eine starke Nachentwicklung von Wasserstoff wahrzunehmen, etwa 12 ccm, die aber schnell zu Ende war. Für die Ablesung wurde die Beendigung abgewartet.

Aus den mitgeteilten Zahlen ergiebt sich einmal, dass die Sauerstoffmenge bei niederen Stromdichten stets erheblich hinter der im Knallgasvoltameter entwickelten zurückleibt. **Es deutet dies auf die Bildung von Superoxyd schon bei diesen Temperaturen**; bei höheren ist sie ja bekannt. Bei höheren Stromdichten steigt die Ausbeute an Sauerstoff erheblich.

Eine derartige Regelmässigkeit war bei unseren Versuchen freilich nicht zu konstatieren, dass bei derselben Stromdichte stets die gleiche Sauerstoffmenge im Verhältnis zum gebildeten Superoxyd entwickelt wurde, diese Verhältnisse schwankten, wie auch die gegebenen Zahlen zeigen, ganz erheblich; die Elektroden, bezw. die umgebende Schicht des Elektrolyten, sind eben in solchen Schmelzen nicht immer auf genau gleiche Zustände zu bringen, zumal ja auch die in der Schmelze voraussichtlich schon vorhandenen Superoxydmengen schwanken. Aber in grossen Zügen trat die Abhängigkeit der entwickelten Sauerstoffmenge von der Stromdichte stets unverkennbar hervor.

Der Wasserstoff zeigte nun anderseits ein recht merkwürdiges Verhalten. Bei einer Spannung unter 2 Volt war die Entwicklung quantitativ, wenn die Schmelze frisch geschmolzen und noch nicht gebraucht war; benutzte man aber eine Spannung, die über dem Natriumzersetzungspunkte lag, so fehlte stets Wasserstoff, und zwar schien bei höheren Stromdichten die fehlende Menge zuzunehmen; doch war mitunter auch bei niederen schon ein Verlust von etwa 8% zu bemerken gewesen. Das Eigentümliche war nun aber, dass, wenn man bei einem weiteren Versuche nun wiederum unter 2 Volt mit der Spannung herunterging, man keine quantitative Wasserstoffentwicklung mehr fand. Nur in frischen Schmelzen, in denen noch nicht mit Spannungen oberhalb des Natriumzersetzungspunktes elektrolysiert war, konnten wir eine quantitative Wasserstoffausbeute erzielen.

Die bisher mitgeteilten Zahlen über die Menge ausgeschiedenen Wasserstoffes bei etwa 1,9 Volt schienen uns nicht genügend sicher, um den

K gusseiserne Kapsel aus einem Stück.
T eingekittetes Trichterrohr aus Glas.
E eingekittete Elektrode mit seitlichem Loch *L* zur Gasabführung.
G über *E* gekittetes Glasrohr zur Verbindung mit der Bürette.

Fig. 197.

Unterschied in einer frischen und gebrauchten Schmelze zu konstatieren, da wegen der Undichtigkeit des Apparates erhebliche Korrekturen für die Diffusion des Wasserstoffes angebracht werden mussten. Wir liessen uns daher von der Rheinischen Metallwarenfabrik in Düsseldorf Eisenapparate aus einem Stück (Fig. 197) herstellen. Die Elektrode, welche gleichzeitig als Gasabführungsrohr diente, wurde (mit Bleioxydglycerinkitt) in einen Glastrichter und dieser wieder in der aus der Figur ersichtlichen Weise in die Kapsel eingekittet, so dass sämtliche Kittstellen durch Quecksilber gut abgedichtet werden konnten. Aber auch durch diese Abdichtungen und durch die Vermeidung jeder Löt- und

Nietstelle erreichten wir keine wesentliche Verbesserung, so dass Korrekturen von derselben Grössenordnung für den hinausdiffundierten Wasserstoff anzubringen waren. Dennoch haben weitere Versuche zu einer ziemlich sicheren Erklärung für das oben erwähnte merkwürdige Resultat geführt.

XIV.

Wir elektrolysierten wiederum zuerst eine frische Schmelze von $NaOH$ bei 2,0 Volt und 0,6 Amp. Temperatur etwa 320°. Es wurden gefunden: 56,50 + 1,50 = 58,00 ccm Wasserstoff statt der berechneten 59,60 ccm. Sodann wurde diese selbe Schmelze, in der später Elektrolysen mit höherer Spannung ausgeführt waren, gut bedeckt, über Nacht stehen gelassen und am nächsten Tage von neuem zu Versuchen benutzt. Temperatur etwa 320°.

Bei 0,42 Amp. und 1,8 bis 1,9 Volt wurden statt der berechneten 61,00 ccm H_2 55,90 + 4,10 = 60,00 ccm gefunden.

Die Schmelze verhielt sich jetzt also wieder wie eine frische Schmelze und gab quantitative Ausbeute.

Von weiteren Versuchen sind noch folgende erwähnenswert:

Man wartete, bis die mit hoher Spannung elektrolysierte Schmelze keine Nachentwicklung von Wasserstoff mehr zeigte und der normale Verlust an Wasserstoff durch Diffusion sich eingestellt hatte. Dann wurde bei 0,41 Amp. und 1,80 Volt elektrolysiert. Es wurden gefunden statt der berechneten 60,40 ccm Wasserstoff 52,90 + 4,00 = 56,90 ccm, also wiederum zu wenig.

Bei einem anderen Versuche wurde, nachdem mit hoher Spannung elektrolysiert worden war, dafür gesorgt, dass durch Heben und Senken des Apparates neue Schmelze unter die Kapsel kam. Ein Versuch mit 0,41 Amp. und 1,85 Volt ergab statt der berechneten 60,00 ccm 54,80 + 3,20 = 58,00 ccm Wasserstoff, eine Ausbeute, die schon nahe als quantitativ zu betrachten ist.

Andere Versuche, die wir nicht im einzelnen aufführen, zeigten ähnliche Ergebnisse.

Das Ausbleiben des Wasserstoffes, welches eintritt, wenn kurz vorher bei einer Spannung von mehr als 2,3 Volt elektrolysiert wurde, ist zwar gering und unregelmässig, aber durch Wiederholung der Versuche experimentell festgestellt. Als wahrscheinlichste Ursache für das Ausbleiben der quantitativen Menge H_2 ist wohl anzusehen, dass das vorher erzeugte und noch nicht wieder völlig verschwundene Natrium wenigstens teilweise zu einem Natriumwasserstoff zusammentritt. Nach Angaben in Dammer II, 2, Seite 115 hat der Natriumwasserstoff Na_4H_2, welcher durch Ueberleiten von Wasserstoff über Natrium bei 300° bis 400° sich langsam bildet, bei 330° einen Partialdruck von nur 28 mm. Ein anfangs von uns beabsichtigter Versuch, ob man in einer Stickstoffatmosphäre, in welcher ja der Na_4H_2 zerfallen muss, unterhalb 2 Volt stets quantitative Entwicklung erhielte, erschien uns daher aussichtslos, weil bei der Elektrolyse ja stets eine erhebliche Menge Wasserstoff entsteht, wodurch der Partialdruck des Wasserstoffes bald einen bedeutend höheren Wert als 28 mm erhält.

Dass es gelingt, die Schmelze durch längeres Stehenlassen wieder in den Zustand einer frischen Schmelze zu bringen, spricht ebenfalls für obige Annahme; ebenso die Beobachtung, dass die Ausbeute sich bessert, wenn frische Schmelze durch Bewegung an die Elektroden gebracht wird. Es charakterisiert sich jedenfalls der Zersetzungspunkt 2,2 Volt bei der quantitativen Wasserstoffbestimmung.

Bei Bestimmung der Zersetzungswerte hatten wir gefunden, dass der Zersetzungspunkt zum Verschwinden gebracht werden konnte durch Hinzuthun von Natrium im Ueberschuss zur Kathode oder durch derartige Temperaturerniedrigung, dass die Oberfläche der Schmelze gerade im Erstarren begriffen war. Durch ähnliche Mittel musste auch die Wasserstoffentwicklung an der Kathode bei unseren jetzigen Versuchen auf Null (oder nahezu Null) zu bringen sein.

XV.

Temperatur nahe am Schmelzpunkte,
Oberfläche der Schmelze bereits fest geworden.
2,9 Volt, 0,9 bis 1,0 Amp.

60,1 ccm Knallgas, 4,3 (statt 20,0) ccm Sauerstoff,

0,0
+ 4,0
4,0 (statt 40,1) Wasserstoff.

Nach Stromunterbrechung fand eine geringe H_2 Nachentwicklung statt; erhöhte man darauf

die Temperatur, so dass die Oberfläche der Schmelze wieder flüssig wurde, so erfolgte starke H_2-Nachentwicklung, über 20 ccm.

XVI.

Temperatur etwa 370°. Natrium metallicum wird in die Schmelze im Ueberschuss gebracht, jedoch nicht unmittelbar an die Elektroden. Nach Aufhören der Wasserstoffentwicklung wurde bei 3,8 Volt und 4,1 Amp. elektrolysiert.

a) 86,0 ccm Knallgas, 2,0 (statt 28,7) ccm Sauerstoff, — 4,0
+ 0,6
— 3,4 ccm (statt 57,4) Wasserstoff.

b) 89,0 ccm Knallgas, 2,5 (statt 29,7) ccm Sauerstoff, — 5,5
+ 0,5
— 5,0 ccm Wasserstoff.

Auch nach Beendigung der Elektrolyse dauerte die Wasserstoffabnahme an, in 3 Minuten etwa 5 ccm. Bei Sauerstoff findet unmittelbar nach Beendigung der Elektrolyse auch etwas Absorption statt (1 bis 2 ccm), die dann aufhört; die Ablesung wurde nach konstanter Einstellung des Niveaus gemacht. An der Kathode wird also bei Gegenwart von überflüssigem met. Natrium nicht nur kein Wasserstoff entwickelt, sondern der vorhandene absorbiert. Sicherlich rührt dies davon her, dass sich auch hier die Natriumwasserstoffverbindung bildet (siehe vorher). Eine direkte Bestimmung der ausgeschiedenen Natriummenge war bei diesen Versuchen experimentell zu schwierig. Aus dem Fehlen der Wasserstoffentwicklung dürfen wir aber unbedenklich den Schluss ziehen, dass sie quantitativ war. Auch an der Anode wurden trotz der verhältnismässig hohen Stromdichte nur ganz geringe Mengen Gas erhalten; es findet also starke Depolarisation durch die mit Natrium gesättigte Schmelze statt. Ob die depolarisierende Substanz gelöstes metallisches Natrium oder ein Natriumsuboxyd ist, mag dahingestellt bleiben. Die noch immer hohe Spannung zeigt aber, dass diese Depolarisationswirkung, auf die wir noch zurückkommen, keineswegs vollkommen ist.

Befremdend erschien zuerst die nach Beendigung der Elektrolyse eintretende geringe Sauerstoffabnahme, die dann aufhörte. Folgender Versuch lieferte die Erklärung. Bisher war die Anodenkapsel stets vor Beginn eines Versuches mit Luft gefüllt. Wir füllten sie jetzt einmal mit Sauerstoff und fanden nun, dass auch ohne Elektrolyse der Sauerstoff von der suboxydhaltigen Schmelze absorbiert wurde, während Luft diese Absorption nicht zeigte. Bei dem früheren Versuche fand also deswegen nach Unterbrechung der Elektrolyse Sauerstoffabnahme statt, weil der bei der Elektrolyse entwickelte Sauerstoff sich mit der Luft noch nicht genügend gemischt hatte und noch den für die merkbare Absorption nötigen Partialdruck zeigte.

Eine Absorption von Wasserstoff durch eine Schmelze, die Suboxyd, aber kein überschüssiges Natrium enthielt, schien nicht stattzufinden. —

Fassen wir die bisher festgestellten Thatsachen zusammen, so haben wir bei der Elektrolyse von wasserhaltigem Aetznatron bei 1,3 Volt einen Zersetzungspunkt ermittelt, bei dem die Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung gleichzeitig einsetzt, und bei 2,2 Volt einen zweiten Zersetzungspunkt, bei dem an der Kathode neben der Wasserstoffabscheidung die des Natriums beginnt.

Die quantitativen Versuche haben uns die reelle Bedeutung des Natriumzersetzungspunktes bestätigt und uns ausserdem die Bildung von Superoxyd und von Natriumwasserstoff erkennen lassen. Bei der Elektrolyse von wasserfreiem Aetznatron haben wir keine Spur von Wasserstoffentwicklung bemerken können.

Diese Erscheinungen lassen sich erklären, wenn man annimmt, dass in geschmolzenem Aetznatron eine gewisse Wassermenge enthalten ist (die wir übrigens annähernd bestimmt haben, siehe später), die zum Teil in $H^{\cdot}$- und OH'-Ionen gespalten ist und bei der Elektrolyse Wasserstoff und Sauerstoff liefert. Wird diese Wassermenge z. B. durch Hinzufügen von Natrium beseitigt, dann tritt an der Kathode nur noch Natrium auf. Ein Einwand lässt sich allerdings gegen die völlige Beweiskraft von Versuch XVI erheben: Auch aus einer völlig wasserfreien Schmelze scheidet sich an der Kathode Wasserstoff aus, nur kommt er nicht in Erscheinung, weil er sofort mit dem gleichzeitig entstehenden Natrium zu Natriumwasserstoff zusammentritt, der in einer Wasserstoffatmosphäre ja beständig ist.

Der Umstand, dass wasserfreies Aetznatron nur einen Zersetzungspunkt bei 2,2 Volt zeigt, entkräftet diesen Einwand nicht. Dieser Befund

sagt nur aus, dass die Konzentration der Wasserstoffionen in der Schmelze so gering geworden ist, dass Wasserstoff unterhalb 2,2 Volt nicht entwickelt wird, er sagt aber nicht etwa aus, dass bei 2,2 Volt und höheren Klemmenspannungen nur Natrium gebildet wird. Denn wenn die Nachbildungsgeschwindigkeit der Wasserstoffionen nur gross genug ist, und bei der hohen Versuchstemperatur wäre dies zu erwarten, dann könnte auch bei äusserst geringer Wasserstoffionen-Konzentration die Menge des neben Natrium entwickelten Wasserstoffs erheblich sein. Bei der Elektrolyse in offenem Gefäss brauchte deswegen noch keine Gasentwicklung sichtbar zu werden, der zuerst gebildete Natriumwasserstoff könnte unauffällig den Wasserstoff in die Atmosphäre entweichen lassen.

Um die Berechtigung des soeben erwähnten Einwandes zu prüfen, wurde die kathodische Eisenkapsel mit Stickstoff anstatt mit Wasserstoff gefüllt. Vorher war die Schmelze durch Auflösen von Natrium wasserfrei gemacht und auch elektrolytisch war Natrium an der Kathode ausgeschieden worden. Als Anode diente ein Nickeldraht. Temperatur etwa 320°. Elektrolysiert wurde mit 2,5 Amp. bei 3,8 Volt 7 Minuten lang; in der Bürette zeigte sich eine Volumzunahme von 1,5 ccm. Nach Schluss der Elektrolyse fand in den nächsten 7 Minuten keine weitere Volumzunahme statt.

Ein zweiter Versuch ergab bei einer Elektrolyse mit 3 Amp. bei 3,8 Volt in 15 Minuten nur eine Zunahme von 0,3 ccm.

War auch die beobachtete Volumzunahme verhältnismässig gering und wahrscheinlich auf Versuchsfehler zurückzuführen, so erschienen doch diese Versuche nicht entscheidend genug, zumal der Gasraum in der Kapsel nur ein Volum von vielleicht 100 ccm einnahm, so dass schon die Entwicklung weniger Kubikcentimeter Wasserstoff genügen würde, um den für die Existenz der Natriumwasserstoff-Verbindung nötigen Partialdruck herzustellen.

Es wurde deswegen der Versuch in der Weise abgeändert, dass zwischen den Gasraum der Kapsel und die Bürette noch ein etwa 2,5 Liter haltendes, mit Stickstoff gefülltes Gefäss geschaltet wurde. Dann wurden bei etwa 340° 10 Amp. 10 Minuten lang hindurchgeleitet. Eine Niveauänderung in der Bürette war dieses Mal überhaupt nicht wahrnehmbar.

Der Versuch wurde in gleicher Weise wiederholt, nachdem die Flasche nochmals mit neuem Stickstoff gefüllt war. Wiederum war nicht eine Spur von Gasentwicklung bemerkbar.

Unter diesen Umständen konnte, da wir an der Kathode ein Vakuum für Wasserstoff haben, die Bildung einer Natriumwasserstoffverbindung nicht stattfinden, bezw. die entstandene Verbindung nicht bestehen bleiben, es müsste also die etwaige Ausscheidung von Wasserstoff in einer Volumzunahme sich zu erkennen geben, die so lange dauerte, bis der für die Bildung der Verbindung nötige Partialdruck des Wasserstoffs erreicht wäre; es würde dies einer Volumzunahme von über 100 ccm entsprochen haben.

Vielleicht noch mehr Beweiskraft haben mehrere Versuche, die bei anderer Gelegenheit (siehe später) angestellt wurden. Es wurde dabei durch die in der Kathodenkapsel befindliche Schmelze dauernd während der Elektrolyse mit starken Strömen Stickstoff geleitet, der dann auf einen Wasserstoffgehalt geprüft wurde, indem wir ihn, um den etwaigen Wasserstoff zu verbrennen und dann als Wasser zu wägen, ein rotglühendes, mit Kupferoxyd gefülltes Rohr und sodann ein Phosphorpentoxyd-Wägerohr passieren liessen. Trotz halbstündiger Versuchszeit war eine Wasserbildung bei vorher sorgsam entwässerter Aetznatronschmelze niemals zu bemerken.

Wir glauben hiermit einwandsfrei nachgewiesen zu haben, dass bei der Elektrolyse von wasserfreiem Aetznatron Wasserstoff an der Kathode nicht auftritt. Daraus folgt mit Sicherheit, dass die Ionen des geschmolzenen Aetznatrons $Na^{\cdot}$ und OH' sind; auch für das im wasserhaltigen geschmolzenem Aetznatron gelöste Wasser sind keine Anhaltspunkte gefunden worden, die auf eine Spaltung in O'' und $H^{\cdot}$ hinweisen.

IV. Nachweis der Wasserbildung an der Anode.

Nachdem wir den Beweis gebracht haben, dass nicht O''-, sondern nur OH'-Ionen in geschmolzenem Aetznatron vorhanden sind, kommen wir weiterhin zu dem Schlusse, dass bei seiner Elektrolyse an der Anode sich durch den

Zusammentritt zweier OH'-Ionen ausser Sauerstoff Wasser bilden muss. Bisher ist noch kein direkter Beweis für die Existenz von Hydroxylionen, und insbesondere für die Entladung an der Anode, erbracht worden, denn in wässeriger Lösung kann man bei der anodischen Entladung stets nur das Auftreten freien Sauerstoffes beobachten, während die gleichzeitig erfolgende Bildung von Wasser sich der Beobachtung naturgemäss entzieht.

Hier bei der Elektrolyse von geschmolzenem Aetznatron schien nun die Gelegenheit für die Erbringung des fehlenden Nachweises günstig.

Wir elektrolysierten mit unseren Kapselapparaten bei ziemlich hoher Stromdichte von neuem und leiteten die entstandenen Gase, sowohl den Wasserstoff wie den Sauerstoff, über gewogene Chlorcalciumröhren, um den Wassergehalt beider zu bestimmen. Es war zu erwarten, dass der Wassergehalt des Anodengases ungleich höher als der des Kathodengases sein würde, doch ergaben unsere Versuche ganz unregelmässige Resultate, indem mitunter sogar die Kathodengase einen höheren Wassergehalt zeigten. Dies führte uns auf die Vermutung, dass der Wassergehalt der Schmelze noch so gross ist, dass jedes durch die Schmelze hindurchtretende trockene Gas nicht unerhebliche Wassermengen aufnimmt. Diese Vermutung wurde durch folgenden Versuch bestätigt: Wir drückten, ursprünglich von dem Gedanken geleitet, das an der Anode entstehende Wasser in einem trockenen Luftstrome mit fortführen zu können, mehrere Liter trockener Luft unter der Anodenkapsel durch die Schmelze mit einer der Fig. 198 ähnlichen Einrichtung. Es zeigte sich, dass der Wassergehalt des Gases nicht wesentlich verschieden war, gleichgültig, ob die Elektrolyse von statten ging oder nicht. Zur Orientierung greifen wir einen Versuch heraus: Beim Hindurchleiten von 4 Litern trockener Luft während 27 Minuten wurden ohne Elektrolyse 80,5 mg Wasser, mit Elektrolyse von 3,2 Amp. und 4,15 Volt in 25 Minuten 80,0 mg Wasser gefunden. Temperatur etwa 320°.

Das eventuell entstandene Wasser muss sich also äusserst schnell in der Schmelze verteilt haben; ein sicherer Beweis für seine Bildung lässt sich demnach auf diese Weise nicht erbringen.

Schon die Beobachtung, dass es nicht gelang, bei etwa 350° die Schmelze auch nach langer Zeit vollständig zu entwässern (da hinzugebrachtes Na sich immer noch unter H-Entwicklung löste), liess ja darauf schliessen, dass eine Schmelze, welche sich mit der umgebenden Luft ins Gleichgewicht (also denselben Dampfdruck wie diese besitzt) gesetzt hatte, bei dieser Temperatur noch merkliche Mengen Wasser enthielt, und dass eine bei höherer Temperatur mehr entwässerte Schmelze bei niederer wieder Wasser aufnehmen würde. Ueberraschend war nur die grosse Kapazität[1]) für die Wasseraufnahme und die grosse Geschwindigkeit, mit welcher durchgeblasene Luft die dem Dampfdruck der Schmelze entsprechende Wassermenge aufnahm.

Fig. 198.

Folgende Versuche, die hintereinander angestellt wurden, illustrieren dieses Verhalten noch deutlicher. Mit Hilfe des in Fig. 198 gezeichneten Apparates drückten wir bestimmte Mengen Luft durch die Schmelze. Das Einleitungsrohr war mit einer Drahtnetzkappe versehen, um die Luft in feiner Verteilung durchtreten zu lassen. Es wurden in jedem Versuche 4 Liter Luft durchgeblasen, die teils durch Schwefelsäure vollkommen getrocknet war, teils vermittelst Durchleitens durch Waschflaschen mit Wasser, welche auf einer höheren Temperatur gehalten waren, mit einem grösseren Wassergehalt

1) Nach einem vorläufigen Handversuch ergab sich der absolute Wassergehalt einer Schmelze, die etwa 10 Stunden lang in Berührung mit einer bei 20° mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre gehalten war, zu etwa 0,5 Gewichtsprozent.

beladen war. Durch besondere blinde Versuche, in denen die aus den Waschflaschen austretende Luft unter genau den gleichen Bedingungen, unter denen sie sonst zunächst in die Schmelze eintrat, direkt die Wägeröhrchen passierte, stellten wir fest, wie gross der Feuchtigkeitsgehalt dieser Luft war, bevor sie in die Schmelze eintrat.

XVII.

1. Die Schmelze war vorher 2 Stunden auf 350° gehalten, 4 Liter trockene Luft wurden durch die Schmelze während 24 Minuten geblasen und zeigten nachher einen Wassergehalt von 120,5 mg.

2. Eine Wiederholung des Versuches unter gleichen Umständen zu etwas späterer Zeit ergab einen Wassergehalt von 84,5 mg.

3. 4 Liter Luft wurden durch zwei Waschflaschen mit Wasser, welche in einem Wasserbade von 55° standen, und alsdann durch die Schmelze geblasen, das Rohr zwischen Waschflasche und Schmelze wurde, um Kondensation zu vermeiden, von aussen erhitzt. Nach Passieren der Schmelze zeigte die Luft einen Wassergehalt von 118,5 mg.

4. Die Luft trat unter denselben Bedingungen wie bei Versuch 3 in die Schmelze, direkt in das Chlorcalciumrohr, Wassergehalt 254 mg.

5. Versuch mit trockener Luft wie Versuch 1: Wassergehalt 64,5 mg.

6. Versuch mit feuchter Luft wie Versuch 3: Wassergehalt 101,0 mg.

7. Blinder Versuch mit feuchter Luft wie Versuch 4: Wassergehalt 235 mg.

Beim Passieren der Schmelze hatte danach die Luft in Versuch 1: 120,5, in 2: 84,5 und in 5: 64,5 mg Wasser aufgenommen und nach Versuchen 4 und 3: 2540 — 118,5 = 135,5 mg, und nach 7 und 6: 235 — 101,0 = 134,0 mg abgegeben. Wäre das Gleichgewicht vollkommen erreicht gewesen, so hätte ja die Luft, welche die Schmelze passiert hatte, unter allen Umständen den Wassergehalt der Zimmerluft haben müssen[1]). Da statt dessen 120,5, 84,5 und 64,5 mg bei vorher trockener, 118,5 und 101,0 mg H_2O bei Luft, die vorher mehr als den doppelten Feuchtigkeitsgehalt gehabt hatte, gefunden wurde, ist ersichtlich, dass wir bei den Versuchsbedingungen trotz der ziemlich grossen Geschwindigkeit — wir bliesen 4 Liter Luft in 25 bis 30 Minuten durch — und trotzdem das Aetznatron selbst sich nach zwei Stunden noch nicht mit der Atmosphäre ins Gleichgewicht gesetzt hatte[1]), von den bei wirklicher Erreichung des Gleichgewichtszustandes erforderlichen Zahlen nicht zu weit entfernt waren. Die Versuche zeigen jedenfalls, wie rasch die Schmelze Gasen, welche einen zu hohen Wassergehalt haben, beim Durchleiten das überschüssige Wasser entzieht, man kann daher derartige Schmelzen wohl mit Recht als „hygroskopische Schmelzen“ bezeichnen. Es ist infolgedessen nicht zu verwundern, dass die Anodengase durch das bei der Elektrolyse etwa entstehende Wasser nicht besonders wasserhaltig wurden, sondern nur so viel Wasser mitführten, dass ihr Dampfdruck annähernd dem der Atmosphäre entsprach.

Nachdem wir diese Erfahrungen gesammelt hatten, änderten wir die Versuchsbedingungen.

Wie gezeigt, ist es kaum möglich, das anodisch gebildete Wasser als solches aus der Schmelze zu entfernen, wohl aber muss es sich in einer wasserfreien Schmelze, welche zudem noch freies Natrium gelöst enthält, dadurch zu erkennen geben, dass es mit dem Natrium unter Wasserstoffentwicklung sofort reagiert. Die S. 720—722 angeführten Versuche haben uns gezeigt, dass man an einer Kathode in einer wirklich wasserfreien Schmelze keine Spur Wasserstoff erhält. Der an der Anode in einer natriumhaltigen Schmelze sich vollziehende Vorgang besteht nun fast ausschliesslich in einer Oxydation des gelösten Natriums. Freier Sauerstoff kann hier nur auftreten, wenn die Menge des gelösten Natriums nicht zu gross und die Stromdichte sehr hoch ist, so dass eine Verarmung an freiem Natrium an der Anode selbst eintreten kann. Wie schwer es ist, die richtigen Bedingungen, unter denen überhaupt Gasentwicklung stattfindet, zu treffen, haben uns eine Reihe Versuche, die ohne wesentliches Resultat verliefen,

---

1) Den Wassergehalt der Zimmerluft haben wir leider nicht direkt bestimmt. Er dürfte bei den damaligen Verhältnissen 60 bis 80 mg pro 4 Liter betragen haben.

1) Dass bei dem ersten Versuch mehr Wasser gefunden wurde, als dem Feuchtigkeitsgehalt der bei Zimmertemperatur mit Wasserdampf gesättigten Luft entspricht, ist jedenfalls auf diesen Umstand zurückzuführen; die späteren Versuche zeigen, wie zu erwarten, geringeren Wassergehalt.

gezeigt. Beispielsweise liess sich bei 320° in einer solchen natriumhaltigen Schmelze bei einer Elektrolyse mit 15 Amp., wobei ein 1 mm starker Nickeldraht als Anode diente, eine Gasentwicklung erst dann beobachten, wenn der Draht nur 2 cm in die Schmelze eintauchte (also bei einer Stromdichte von 3 Amp. auf 1 qmm). Tauchte er 6 cm tief ein, so war keine Bewegung mehr zu erkennen. Wollten wir also überhaupt Gasentwicklung haben, so mussten wir für eine sehr hohe Stromdichte sorgen. Wir änderten deswegen zunächst unsere in Fig. 197 gezeichneten Kapselapparate in der Weise ab, dass wir statt der breiten Rohrelektrode einen 1 mm starken Nickeldraht einführten, der gerade bis in die Schmelze reichte. Wurde nun die Kapsel mit Stickstoff gefüllt und mit der Gasbürette[1]) verbunden und der Draht als Kathode benutzt — als Gegenelektrode diente ein ausserhalb der Kapsel befindlicher Streifen Bandeisen — so war bei einem Stromdurchgang von 15 Amp. und Temperatur von 330° keine Zunahme des Gasvolumens zu beobachten (es trat also nur Natriumbildung ein), kehrte man den Strom um, so zeigte sich eine freilich im Verhältnis zur Stromstärke immer noch äusserst geringe Gasentwicklung. Bei dem Versuch, eine grössere Menge Anodengas auf diese Weise herzustellen und in der Gasbürette aufzufangen, um es nachher zu analysieren, erhielten wir eine heftige Explosion, wobei der zur Gasbürette führende Schlauch abgeschleudert und die Schmelze aus dem Tiegel meterweit in das Zimmer verspritzt wurde. Es ist wohl kaum eine andere Erklärung möglich, als dass wir das, was wir suchten, erhalten hatten, nämlich ein Gemenge von Wasserstoff und Sauerstoff, welches durch Entladung von Hydroxylionen und Reaktion des anodisch gebildeten Wassers mit dem gelösten Natrium entstanden war. Eine Wiederholung des Versuches in derselben Weise erschien uns zu gefährlich, wir drückten deshalb mit Hilfe einer ähnlichen Anordnung, wie sie in Fig. 198 dargestellt ist, durch die Kapsel Stickstoff, welcher, wie wir uns durch blinde Versuche überzeugten, vorher vollständig mit Phosphorpentoxyd getrocknet

1) Um ein Hinüberdestillieren von Wasserdampf aus der Gasbürette in die Schmelze zu vermeiden, hatten wir ein Chlorcalciumrohr dazwischen geschaltet.

war. Die Gase passierten alsdann ein gewogenes Rohr mit Phosphorpentoxyd (I), dann ein mit Kupferoxyd gefülltes Rohr, welches auf Rotglut erhitzt war, und schliesslich ein zweites Wägerohr mit Phosphorpentoxyd (II). Wägerohr (I) musste uns also direkt das Wasser, welches als solches entwichen war, Wägerohr (II) die ausserdem bei der Elektrolyse entstandene Wassermenge angeben, welche durch Reaktion mit gelöstem Natrium als Wasserstoff entwichen und dann im glühenden Rohr mit Kupferoxyd wieder in Wasser verwandelt war. Aber weder Wägerohr I noch II zeigte eine unzweideutige Gewichtszunahme. Dadurch, dass in diesem Versuche die Schmelze durch den durchstreichenden Stickstoff in ständiger Bewegung gehalten war, waren offenbar stets wieder neue Mengen gelösten Natriums an die Anode gebracht worden, so dass also hier während der Elektrolyse wieder ausschliesslich der durch Oxydation des gelösten Natriums bewirkte Depolarisationsvorgang ohne Sauerstoffentwicklung stattgefunden hatte[1]).

Da uns zahlreiche Versuche davon überzeugt hatten, dass in einer mit Natrium versetzten Schmelze an der Kathode keine Spur von Gasentwicklung eintritt, war es nicht nötig, die Kathode von der Anode getrennt zu halten, die entstehenden Gase konnten ja nur von dem Anodenvorgange stammen. Wir gingen deswegen schliesslich zu der in Fig. 199 dargestellten Anordnung über. In einem kleinen Tiegel (25 ccm Inhalt) wurde Natron geschmolzen und mit Natrium versetzt. Der Tiegel wurde alsdann in ein grösseres Glasrohr gestellt, letzteres in eine Salpeterschmelze von etwa 325° getaucht, und, wie aus der Figur ersichtlich, mit dem Gummistopfen, durch welchen die Elektroden und Gasleitungsröhren geführt waren, geschlossen. Um uns nicht, wie es offenbar Janeczek[2]) gethan

1) Es ist wohl denkbar, dass das Hydroxyl primär entladen wird, $OH' + F(+) = OH$, aber das Radikal OH rascher mit dem freien Natrium reagiert als zwei Radikale miteinander: $Na + OH = Na^{\cdot} + OH'$ anstatt $OH + OH = \frac{1}{2} O_2 + H_2O$. Die früher festgestellte Thatsache, dass auch in natriumhaltiger Aetznatronschmelze der Zersetzungspunkt 2,2 Volt unverändert bleibt, spricht für diese Reaktion.

2) Janeczek (l. c.) ist den Beweis, dass das zu seinen Versuchen benutzte Aetzkali wasserfrei war, völlig schuldig geblieben. Die bei der Elektrolyse an der Kathode ausbleibende Wasserstoffentwicklung ist

hat, einer Selbsttäuschung hinzugeben und uns davon zu überzeugen, dass unsere Schmelze thatsächlich wasserfrei war, stellten wir zunächst blinde Versuche an, indem wir mit Phosphorpentoxyd getrockneten Stickstoff mit Hilfe des Eisenröhrchens E durch die Schmelze bliesen (das Glasrohr A war bei diesem Versuche von aussen geschlossen), das Gas alsdann durch Glasrohr B, ein Wägeröhrchen mit Phosphorpentoxyd, ein auf Rotglut erhitztes Rohr mit Kupferoxyd und schliesslich ein zweites Wägerohr mit Pentoxyd passieren liessen. Nachdem nun bei einer Temperatur von 330° 2 Liter Stickstoff während 30 Minuten in der beschriebenen Weise die Apparate durchströmt hatten, zeigten die

Fig. 199.

beiden Wägeröhrchen keine wesentliche Gewichtszunahme. Die Schmelze war also wasserfrei, und das im Ueberschuss befindliche Natrium wirkte nicht mehr unter Wasserstoffentwicklung ein.

Nun elektrolysierten wir, indem wir des Rohr E als Kathode, den 1 mm starken Nickeldraht D, welcher gerade bis in die Schmelze reichte, als Anode benutzten. In diesen Versuchen mit Elektrolyse drückten wir den Stickstoff, um eine Rührung zu vermeiden, nicht durch die Schmelze, sondern mit Hilfe des Glasrohres A in den über der Schmelze befindlichen Raum und konnten so die bei der Elektrolyse anodisch entstehenden Gase im Stickstoff mit fortführen und den Wasserstoff durch Leiten über glühendes Kupferoxyd verbrennen und als Wasser unzweideutig bestimmen.

Die Resultate von vier Versuchen sind in folgender Tabelle zusammengestellt. Es ist dabei die direkt gemessene Temperatur des Salpeterbades, in welchem das grosse Glasrohr stand, angegeben, die Temperatur der Natronschmelze war infolge der starken Elektrolyse wesentlich höher, in Versuchen 3 und 4 begann die Schmelze zu erstarren und wurde erst zum Schlusse wieder aufgetaut.

XVIII.

Versuchsnummer	1	2	3	4
Temperatur in Grad	330	285		
Versuchsdauer in Min.	30	30	30	22
Durchgeleitete Menge Stickstoff in Liter	3,5	2,5	2,5	3
Mittlere Stromstärke in Amp.	10	8	5	2,5 — 5,0
Gefund. Wassermenge in mg	26,0	20,0	23,5	20,5
Umgerechnet auf ccm H_2	36,0	27,5	32,0	28,0

Die Wasserstoffausbeute ist zwar gering, sie beträgt nach Versuch 1, berechnet auf den Vorgang $2\,OH' + 2\,F(+) = H_2O + {}^1/_2\,O_2$, und dem sekundär darauf folgenden: $H_2O + Na = NaOH + {}^1/_2\,H_2$ 3 bis 4 Prozent, bei Versuch 2 bis 4 ist sie höher (bis 8 Prozent). Mehr Wasserstoff war bei der stark depolarisierenden Wirkung des gelösten Natriums nicht zu erwarten.

Infolge des Auftretens von Wasserstoff an der Anode könnte man daran denken, dass hier eine anodische Reduktion eintrat (vergl. Luther, Zeitschrift für Elektrochemie 8, S. 647, 1902). Wenn wir jedoch berücksichtigen, dass die Wasserstoffentwicklung durch den Verbrauch

nicht als ein solcher anzusehen; denn geschmolzenes Aetzkali, das längere Zeit an der Luft gestanden hat und demnach sicherlich einen gewissen Wassergehalt besitzt, lässt schon, wie wir im zweiten Teile unserer Arbeit näher nachweisen werden, bei niederer Spannung erhebliche Ströme ohne Wasserstoffentwicklung passieren. Ausserdem ist zu beachten, dass bei dem geringen Dissociationsgrad des Wassers auch bei hohen Stromdichten aus dem Ausbleiben der Wasserstoffentwicklung einen Rückschluss auf den fehlenden Wassergehalt der Schmelze zu ziehen, äusserst bedenklich ist. Wir halten es nach unseren Versuchen für ausgeschlossen, dass anodisch entstandenes Wasser aus wasserfreier Schmelze mit den Elektrolysengasen in derartigen Mengen, wie Janeczek beobachtet haben will, entweicht.

freien Natriums bewirkt wird, so müssen wir den Vorgang, bei dem wir statt des starken Reduktionsmittels „Natrium" das schwache „Wasserstoff" erhalten, unbedingt als eine „Oxydation" bezeichnen.

V. Erklärung der bei der elektrolytischen Natriumgewinnung auftretenden Erscheinungen.

Wir wissen jetzt also sicher, dass bei der Elektrolyse von geschmolzenem Aetznatron an der Anode neben Sauerstoffentwicklung Wasser auftritt, das sich in der Schmelze verteilt und mit dem an der Kathode ausgeschiedenen Natrium unter Wasserstoffentwicklung reagiert. Da nun auf zwei Aequivalente Natrium ein Aequivalent Wasser entsteht, so folgt, dass man nach dem Castnerschen Verfahren höchstens eine Stromausbeute von 50 % Natrium erhalten kann, was mit der Erfahrung insoweit übereinstimmt, als die Ausbeute wohl selten 40 % übersteigt. Nur in dem Falle wird die Wasserbildung geringer als ein Aequivalent sein, wenn das Natrium an der Anode direkt depolarisierend wirkt, alsdann wird aber der Natriumverlust noch grösser.

Wir können jetzt auch die schon anfangs erwähnten Beobachtungen Castners erklären, die eintreten, wenn die Temperatur seiner Schmelze zu hoch wird.

Erhöhten wir die Temperatur einer Schmelze, die Natrium im Ueberschuss enthielt, auf etwa 350 bis 360° und elektrolysierten, so fanden wir, dass bei Anwendung zweier Nickeldrähte von 2 mm Durchmesser, die etwa 2 cm tief in die Schmelze tauchten, erst bei 2,4 Volt Klemmenspannung und einem Strom von über 0,62 Amp. die ersten Spuren einer Gasentwicklung an der Anode bemerkbar wurden; bei 400 bis 420° war bei 2,5 Volt und 1,36 Amp. noch keine Gasentwicklung sichtbar. Direkt an der Anode war bei diesen Versuchen metallisches Natrium nicht; brachte man es heran, so stieg der Strom, während die Spannung sank. Beim letzten Versuch bekamen wir auf diese Weise bei 0,4 Volt Spannung schon einen Strom von einem Amp. Zu bemerken ist, dass auch nach dem Verschwinden des sichtbaren metallischem Natriums die stark depolarisierenden Eigenschaften der Schmelze erhalten blieben.

Die depolarisierende Wirkung des gelösten Natriums war jetzt so gross, dass nur noch bei hohen Stromdichten Sauerstoff auftreten konnte. Zu betonen ist, dass unter diesen Verhältnissen nach unseren vorigen Versuchen über die Wasserbildung das an der Anode auftretende Gas ein Gemisch gleicher Volumina Wasserstoff und Sauerstoff ist, also Knallgas vermischt mit Wassertoff. Dieser Umstand wirft auch Licht auf einige Erscheinungen, die beim Grossbetriebe auftreten.

Mitunter arbeiten Apparate sehr schlecht, sie liefern wenig Natrium, und fast jede Minute erfolgt eine kleine Explosion. Diese Apparate sind zu heiss, die Schmelze löst zu viel Natrium, dieses depolarisiert zum Teil die Anode, zum Teil reagiert es auf das dort entstehende Wasser, es bilden sich reichliche Mengen von Knallgas, die explodieren. Bei niederer Temperatur ist infolge der verminderten Löslichkeit sowohl die depolarisierende Wirkung des Natriums als auch die Knallgasbildung an der Anode auf ein Minimum zurückgeführt; hier erfolgt die Wasserstoffentwicklung bei den Castnerschen Apparaten fast ausschliesslich innerhalb des Eisennetzes, welches das von unten aufsteigende Natrium zusammenhält und von einer Wanderung zur Anode abhält. Wir haben hier den scheinbar paradoxen Fall, dass bei niederen Temperaturen Wasserstoff an der Kathode, bei höheren Wasserstoff an der Anode auftritt!

Ob bei einer bestimmten höheren Temperatur anodische Gasentwicklung sichtbar ist, hängt von der Stromdichte ab.

In der geschilderten Weise verlaufen die Reaktionen, wenn man, wie es im Grossbetrieb der Fall ist, mit Schmelzen zu thun hat, die überschüssiges Natrium enthalten. Das Nachlassen, bezw. Aufhören der anodischen Gasentwicklung ist also nicht, wie Castner meint, eine Folge der erhöhten Aufnahmefähigkeit der Schmelze für Sauerstoffgas, denn sonst müsste ja anodischer Wasserstoff sich entwickeln, sondern eine Folge der stark depolarisierenden Wirkung des gelösten Natriums, die das Auftreten freien Sauerstoffs und die damit verbundene Wasserbildung verhindert.

Giebt man zu einer Aetznatronschmelze reichliche Mengen Natriumsuperoxyd[1]), das sich

1) Das zur Verfügung stehende Superoxyd war gewöhnliche, nicht besonders reine Handelsware.

leicht auflöst, so findet man, dass auch schon bei wenigen Zehnteln Volt erhebliche Ströme durch die Lösung gehen, die ähnlich wie bei der mit Natrium gesättigten Schmelze (was hier nachgetragen sei) bis zum Natriumzersetzungspunkt sich nur wenig steigern lassen. Die depolarisierende Wirkung der Schmelze zeigt eben in beiden Fällen einen bestimmten Wert, der bei der lebhaften Bewegung der Schmelze so lange wenig abhängig von der Klemmenspannung ist, bis ein neuer Elektrodenvorgang einsetzt.

Bei unserem Versuche, der ganz wie der vorige angestellt war, bekamen wir bei 350^0 bei 2,2 Volt etwa 0,20 Amp., bei 2,4 Volt etwa 0,4 Amp., bei 400^0, bei 1,8 Volt etwa 0,45 Amp., bei 2,5 Volt 1,06 Amp. Zum Unterschiede gegen vorher wurde hier schon bei einem Volt und einem Strom von etwa 0,3 bis 0,4 Amp. eine, wenn auch schwache Sauerstoffentwicklung an der Anode bemerkt, während an der Kathode eine Wasserstoffentwicklung gar nicht oder kaum, selbst bei 1 Amp. Stromdurchgang, zu bemerken war, trotzdem diese Schmelze keineswegs wasserfrei war.

Unter diesen Umständen kehren sich also die Verhältnisse gewissermaassen um: Das Anodenprodukt Superoxyd wirkt an der Kathode depolarisierend.

Erhitzte man eine reine Aetznatronschmelze auf etwa 430^0 und elektrolysierte, nachdem sie eine Stunde bei dieser Temperatur gehalten war, so bekam man bei 1,3 Volt einen Strom von nur etwa 0,01 Amp., der also etwa $^1/_{40}$ von dem war, der in der mit Natrium oder mit Superoxydlösung gesättigten Schmelze unter sonst gleichen Umständen auftrat. Bei 1,5 bis 1,6 Volt und etwa 0,03 Amp. war bereits Wasserstoffentwicklung, Sauerstoffentwicklung bei etwa 2,1 Volt und 0,1 bis 0,2 Amp. wahrnehmbar.

Bei höheren Spannungen und Stromstärken blieb die Wasserstoffentwicklung schwach, metallisches Natrium trat nicht auf. Letzteres kann man bei besonders hohen Stromdichten noch bei Temperaturen bis 400^0 erhalten, bei höheren wird es nicht mehr sichtbar. An der Anode ist Gasentwicklung zu bemerken.

In der reinen Aetznatronschmelze sind von vornherein keine Produkte vorhanden, die an der Anode oder Kathode depolarisierend wirken können, und aus diesem Grunde gehen bei niedriger Klemmenspannung auch nur so geringe Ströme durch den Elektrolyten. Nun entsteht aber an der Anode Superoxyd und an der Kathode gelöstes Natrium, beide können in Bezug auf die andere Elektrode depolarisierend wirken, und es werden, wenn man die Schmelze bei weiterer Elektrolyse sich selbst überlässt, die Elektrodenprodukte anfangs zum grössten Teil in der Schmelze selbst aufeinander reagieren: $Na_2\,O_2 + 2\,Na = 2\,Na_2\,O$; und letzteres setzt sich mit dem an der Anode entstandenen Wasser wieder zu $NaOH$ um, ausserdem wird auch ein Teil des Natriums direkt auf das Wasser einwirken. Schliesslich wird es darauf ankommen, welcher Elektrodenvorgang überwiegt, und wir werden dann zu einer an Natrium oder an Superoxyd gesättigten Schmelze gelangen. Künstlich können wir die anodische oder die kathodische Depolarisation nach Belieben erzwingen, wenn wir immer frischen Elektrolyten von der Kathode zur Anode oder von der Anode zur Kathode fliessen lassen. —

Ergiebt sich aus den vorstehenden Untersuchungen und Ueberlegungen nun die Möglichkeit, die Ausbeute bei dem Prozess der elektrolytischen Natriumgewinnung zu erhöhen? Die Möglichkeit ohne Frage. Man braucht nur dafür zu sorgen, dass das an der Anode entstehende Wasser nicht an die Kathode gelangt. Allerdings dürften der Verwirklichung dieses Vorschlages sich nicht unerhebliche Schwierigkeiten in den Weg stellen; vor allen Dingen müsste man passende Diaphragmen haben. An Vorschlägen zu ihrer Herstellung fehlt es zwar nicht, es erscheint uns aber zweifelhaft, ob ein brauchbares Resultat damit erhalten werden kann. Immerhin sind Versuche nach dieser Richtung hin keineswegs als aussichtslos zu betrachten; ein durch Ueberleiten über gebrannten Kalk trocken und kohlesäurefrei gemachter Luftstrom könnte zur besseren Entziehung des entstandenen Wassers durch die Anodenschmelze geleitet werden.

Wäre die Leitfähigkeit des soeben erstarrten Aetznatrons genügend hoch, so würde in diesem Zustande seine Verwendung als Diaphragma nicht ausgeschlossen sein, indem eine zwischen Kathode und Anode liegende Schicht durch geeignete Kühlung auf niedrigerer Temperatur

gehalten würde als die Schmelze an den Elektroden.

VI. Zusammenfassung.

1. Wasserhaltige Natronschmelzen zeigen zwei Zersetzungswerte: 1,3 und 2,2 Volt. In wasserfreien Schmelzen verschwindet der untere Zersetzungswert.

2. Durch quantitatives Messen der bei der Elektrolyse mit verschiedenen Spannungen entwickelten Gase ist festgestellt, dass beiden Zersetzungswerten eine „reelle Bedeutung" zukommt. Bei 1,3 Volt tritt Wasserstoff- und Sauerstoff-, bei 2,2 Volt Natrium- und Sauerstoffabscheidung ein. Die Stromausbeuten an Sauerstoff sind niemals quantitativ, sie wachsen mit steigender Stromdichte. Die Wasserstoffentwicklung ist, solange kein freies Natrium zugegen ist, unterhalb 2,2 Volt quantitativ. In wasserfreier Natronschmelze tritt oberhalb 2,2 Volt nur Abscheidung von Natrium (nicht von einem Natriumwasserstoff) ein. Daraus folgt mit Sicherheit, dass reine Aetznatronschmelzen keine $H^{\cdot}$-Ionen und demnach auch keine O''-Ionen, sondern nur $Na^{\cdot}$- und OH'-Ionen enthalten.

3. Aetznatronschmelzen setzen sich ziemlich rasch mit dem Dampfdruck der sie umgebenden Luft ins Gleichgewicht und zeigen unter gewöhnlichen Verhältnissen noch einen merklichen Wassergehalt. Entwässerte Schmelzen sind dementsprechend stark hygroskopisch.

4. In Natronschmelzen, welche mit freiem Natrium versetzt sind, wird bei der Elektrolyse (mit hoher Stromdichte) an der Anode neben Sauerstoff auch Wasserstoff erhalten. Es ist dadurch der direkte Nachweis der Wasserbildung an der Anode, die nur durch Entladung von Hydroxylionen erklärt werden kann, erbracht.

5. Die Erscheinungen, welche bei der elektrolytischen Natriumgewinnung nach dem Castner-Prozess im Grossbetrieb auftreten, sind erörtert und aufgeklärt. Auf die Möglichkeit, dies Verfahren zu verbessern, ist hingewiesen.

Ende Juli 1902.

(Eingegangen: 31. Juli.)

ÜBER VERSUCHE ZUR DARSTELLUNG DES TETRAMETHYLAMMONIUMS.

Von *Wilh. Palmaer.*

Ruff[1]) und Moissan[2]) haben vor einiger Zeit Versuche beschrieben, wobei sie Lösungen von Ammoniumsalzen in flüssigem Ammoniak bei tiefer Temperatur elektrolysierten in der Hoffnung, das Ammonium isolieren zu können. Schon vor drei Jahren machte ich im Universitäts-Laboratorium zu Upsala ganz ähnliche Versuche, aber das Resultat war, wie bei den genannten Forschern, ein rein negatives, indem an der Kathode statt des erwarteten Ammoniums nur Gase (Wasserstoff) sich abschieden; die Versuche wurden nicht publiziert.

Das Ammoniumion wird nach dem Entladen offenbar leicht in Ammoniak und Wasserstoff umgewandelt. Von dem Gedanken geleitet, dass z. B. das Tetramethylammoniumion nach dem Entladen vielleicht beständiger sei, elektrolysierte ich schon vor drei Jahren Lösungen von Tetramethylammoniumsalzen in flüssigem Ammoniak und beobachtete damals eine Erscheinung, die ich in letzter Zeit bestätigt habe, und die ich jetzt beschreiben möchte.

Die verwendeten Tetramethylammonium-Verbindungen waren das Chlorid und das Hydrat. Das Tetramethylammoniumchlorid wurde von Kahlbaum bezogen und auf Alkalimetalle sorgfältig geprüft. Das Salz zeigte in der Flamme keine Kalium- oder Natriumreaktion; auch nach Glühen von 0,5 g Salz wurde kein Rückstand erhalten, der die Flamme färbte. Von diesem Salze wurde in 10 ccm flüssigem Ammoniak beim Siedepunkt (—34°) etwa 0,065 g gelöst, was einer 0,06 n. Lösung entspricht.

Das Tetramethylammoniumhydrat wurde aus dem Chlorid bereitet. Das Chlorid wurde in warmer Lösung mit überschüssigem Silberoxyd digeriert, wodurch aber nicht alles Chlor verdrängt wurde[1]). Die alkalische Lösung des gebildeten Hydrates wurde abfiltriert und in einer

---

1) Berichte d. Deutsch. Chem. Ges. **34**, 2604 (1901).

2) Comptes rendus de l'Acad. d. Sciences, Paris **133**, 715 (1901).

1) Da Jodsilber viel weniger löslich ist als Chlorsilber, so muss man erwarten, dass bei Verwendung von Tetramethylammoniumjodid die Umsetzung vollständiger sei.

Silberschale über freier Flamme schnell eingekocht. Sie wurde dann zuerst braun, aber diese Färbung dürfte nur von ausgeschiedenem, hydratischem Silberoxyd herrühren, denn nach fortgesetztem Kochen wurde die Lösung klar, während eine geringe Menge schwarzen Pulvers, wahrscheinlich Silberoxyd, sich ausschied. Beim Kochen der Hydratlösung bemerkt man denselben schwachen Geruch, der bei Erwärmung von Natron- oder Kalilauge auftritt. Ohne Rücksicht auf den geringen Niederschlag wurde das Eindampfen fortgesetzt — wobei der Inhalt der Schale dickflüssig wurde — bis lebhafte Gasentwicklung (Zersetzung in Trimethylamin und Methylalkohol) eintrat. Nach Erkalten erstarrte der Inhalt der Schale zu einer weissen (oder durch das Silberoxyd etwas missgefärbten), krystallinischen Masse, die hauptsächlich aus Tetramethylammoniumhydrat bestand. Das Produkt wurde im Exsikkator über Kaliumhydrat aufbewahrt. An der Luft zerfliesst bekanntlich das Hydrat. Nach der Analyse bestand es aus:

Hydrat	64,7 %,
Karbonat	13,0 „
Chlorid	2,2 „
Wasser (Verlust)	20,1 „
	100,0 %.

Bei zwei verschiedenen Darstellungen wurde gefunden, dass auf 100 Grammäquivalente Hydrat (+ Karbonat), bezw.

2,41 und 2,35 Grammäquivalente

Chlorid vorhanden sind. Die Löslichkeit des Hydrates in flüssigem Ammoniak beim Siedepunkte wurde folgendermaassen bestimmt. Eine gesättigte Lösung wurde ohne Erwärmung verdampft, bis der Geruch nach Ammoniak verschwunden war. Der Rückstand wurde mit Salzsäure übersättigt, zum Trocknen verdampft, bei 105° getrocknet und gewogen. Es wurde gefunden, dass sich etwa 0,07 Grammäquivalente Hydrat im Liter auflösen — also ist die Löslichkeit merkwürdigerweise nur wenig höher als die des Chlorides. Doch sind die ermittelten Zahlen nur als grobe Annäherungen zu betrachten.

Das Hydrat wurde aus zwei Gründen als Elektrolyt versucht. Einerseits vermutete ich, dass das Hydrat löslicher als das Chlorid sei und dadurch die Verwendung konzentrierterer Lösungen gestatten würde. Diese Annahme wurde, wie oben bemerkt, nicht bestätigt. Anderseits hoffte ich einen beim Chlorid auftretenden Uebelstand beseitigen zu können. Beim Chlorid bildet sich an der Anode Salmiak, welcher an der Leitung des Stromes teilnimmt und offenbar die gewünschte elektrolytische Ausscheidung des Tetramethylammoniums vorbeugen kann. Beim Hydrat würde bei der Anode Sauerstoff entstehen, welcher kaum auf das Ammoniak einwirken könnte. Da aber chlorfreies Hydrat nicht erhalten wurde, wurde der genannte Uebelstand auch nicht vermieden, und die Elektrolyse verlief in derselben Weise, wie beim Chlorid. Vielleicht wird es mit einem aus dem Jodid bereiteten Hydrat besser gehen. Ich habe die obige einfache Methode zur Darstellung eines ziemlich reinen, festen Tetramethylammoniumhydrates deswegen mitgeteilt, weil ich eine ähnliche Methode in der früheren Litteratur nicht habe finden können.

Das benutzte flüssige Ammoniak war ein als „chemisch rein" bezeichnetes Produkt der Firma Kunheim & Co. in Berlin. Zur Beurteilung der Reinheit des Ammoniaks können folgende Angaben dienen. Es hinterliess beim Verdampfen an der Luft einen kleinen, weissen Rückstand, der wahrscheinlich aus Karbonat bestand, denn er wurde bei Erhitzung leicht verflüchtigt. Eine ziemlich rohe Bestimmung des spezifischen Gewichtes gab einen Wert, der mit dem berechneten gut übereinstimmte (gefunden bei -34^0: $0,665 \pm 0,017$; extrapoliert aus Landolt-Börnsteins Tabellen: 0,680). Das Leitvermögen war bei -34^0 etwa 25 mal kleiner als bei der gesättigten, etwa 0,07 n. Lösung des Tetramethylammoniumhydrates bei derselben Temperatur.

Die Elektrolyse wird am besten in einem Dewarschen Gefäss vorgenommen, also in einem cylindrischen Glasgefäss mit doppelten Wänden, zwischen denen die Luft ausgepumpt worden ist. In einem solchen Gefäss gerät das Ammoniak nicht von selbst ins Sieden, ebensowenig wie in einem gewöhnlichen Glasbecher, wo vielmehr die Temperatur infolge der Verdampfung auf etwa -41^0 sinkt. Beim Durchleiten eines schwachen Stromes, z. B. ein paar Zehntel Ampère durch etwa 50 ccm Ammoniak, gerät doch das Ammoniak bald in gelindes Kochen. Als Elektroden verwendete ich zwei

parallele Platinbleche von je 8 qcm Oberfläche mit 1,5 cm Abstand voneinander. Wenn zum Ammoniak festes Chlorid oder Hydrat des Tetramethylammoniums in Ueberschuss gegeben wird, so dass die Flüssigkeit mit dem betreffenden Salz gesättigt ist, so erhält man bei 30 Volt Spannung zwischen den Elektroden einen Strom von etwa 0,6 Amp., was einer Leitfähigkeit von etwa 0,004 entspricht. Man beobachtet sofort nach dem Stromschluss tiefblaue Schlieren an der Kathode. Die blaue Farbe ist genau dieselbe, wie die Farbe einer Auflösung von Natrium in flüssigem Ammoniak, und ich halte diese blauen Schlieren für eine Lösung von Tetramethylammonium in flüssigem Ammoniak. Die blaue Färbung zeigt sich nur in der unmittelbaren Nähe der Kathode, während die Flüssigkeit im übrigen farblos bleibt. Ich erkläre dies dadurch, dass die gebildete Verbindung äusserst unbeständig gegen Sauerstoff ist; wenn man z. B. eine Auflösung von Natrium in flüssigem Ammoniak gelinde schüttelt, so verschwindet die blaue Farbe alsbald, während sich ein weisser Körper ausscheidet (wohl Natriumhydrat). Die Elektrolyse der Ammoniaklösung fand bei Luftzutritt statt. Des weiteren wird bei der Elektrolyse der Tetramethylammonium-Verbindungen die blaue Färbung an der Kathode allmählich schwächer und kann z. B. nach halbstündiger Elektrolyse verschwunden sein. Ich erkläre dies dadurch, dass infolge der Chlorabscheidung bei der Anode Salmiak entsteht — das Hydrat war, wie gesagt, auch chlorhaltig; das gebildete Salmiak nimmt an der Leitung des Stromes teil und es werden statt Tetramethylammoniumionen teilweise oder hauptsächlich Ammoniumionen bei der Kathode entladen. Das Ammoniumion zerfällt aber, wie oben erwähnt, sofort in Ammoniak und Wasserstoff.

Ich habe die Elektrolyse der Tetramethylammoniumsalze noch in vielfach geänderter Weise ausgeführt, in der Hoffnung, entweder das Tetramethylammonium direkt zu erhalten oder auch eine grössere Menge der blauen Lösung zu gewinnen, aus welcher vielleicht das Tetramethylammonium abgeschieden werden konnte. Ich bin bis jetzt zu keinen sicheren Resultaten gelangt, werde aber die Versuche wieder aufnehmen.

Bei der Elektrolyse einer gesättigten Lösung von Tetraäthylammoniumchlorid in flüssigem Ammoniak bei -34^0 treten ebenso bei der Kathode tiefblaue Schlieren auf, die wohl auf die Bildung einer Lösung des Tetraäthylammoniums hindeuten. Auf andere Tetraalkylammonium-Verbindungen sind die Versuche bis jetzt nicht ausgedehnt worden.

Stockholm, Juni 1902.
Elektroch. Laboratorium der Techn. Hochschule.

(Eingegangen: 30. August.)

VORLESUNGEN ÜBER ELEKTROCHEMIE UND PHYSIKALISCHE CHEMIE AUF DEUTSCHSPRACHIGEN HOCHSCHULEN

im Wintersemester 1902.

Berlin (Bergakademie). Peters (Elektrometallurgie).

Brünn (Technische Hochschule). Frenzel (Theoretische Elektrochemie I und II; elektrochemisches Praktikum).

Clausthal (Bergakademie). Küster (Allgemeine anorganische Chemie). Grüters (Theoretische Chemie).

Freiberg (Bergakademie). Schiffner (Elektrometallurgie).

Giessen. Elbs (Chemisches und elektrochemisches Praktikum; Elektrochemie, experimentell und theoretisch; Colloquium).

Graz (Universität). Wassmuth (Thermodynamik, mit besonderer Rücksicht auf Chemie).

Graz. (Technische Hochschule). Streintz (Wärmelehre; Elektrochemie). Reinitzer (Elektrochemie).

Königsberg. Löwenherz (Grundlehren der physikalischen Chemie). Kippenberger (Technik der elektrochemischen Betriebsanlagen).

Marburg. Schaum (Physikalische Chemie; mathematische Ergänzungen dazu). Schenck (Elektrochemisches Praktikum).

München (Technische Hochschule). Knoblauch (Anwendung der Thermodynamik auf physikalisch-chemische Erscheinungen). Muthmann (Anorganische Experimentalchemie mit Grundzügen der physikalischen Chemie; elektrochemisches Praktikum; spezielle Arbeiten in Elektrochemie). Hofer (Theoretische Elektrochemie).

Prag (Universität). von Geitler (Theorie der verdünnten Lösungen).

Prag. (Technische Hochschule.) Storch (Physikalische Chemie, Elektrochemie).

Stuttgart. Kauffmann (Physikalische Chemie; Physikalisch-chemisches Praktikum); Häussermann (Uebungen in elektrolytischen Arbeiten).

Wien (Universität). Meyer (Elektrochemie I); Pomeranz (Theoretische Chemie).

Wien. (Technische Hochschule.) Wegscheider (Theoretische und physikalische Chemie). Paweck (Technische Elektrochemie). Feitler (Ausgewählte Kapitel der physikalischen und theoretischen Chemie).

Ausser in den auf S. 715 genannten Hochschulen wird auch auf der Universität zu **Czernowitz** weder physikalische noch Elektrochemie getrieben.

HOCHSCHUL- UND PERSONAL-NACHRICHTEN.

Aachen. Professor Stahlschmidt (technische Chemie) starb im Alter von 71 Jahren.

Leipzig. Professor Wien (Physik) nahm einen Ruf von Würzburg nach hier an.

Tübingen. R. Weinland-München (Chemie) wurde als a. o. Professor der pharmazeutischen Chemie nach hier berufen.

Wien. Der österreichische Kaiser bestätigte die von der Akademie der Wissenschaften vorgenommene Wahl von E. Fischer-Berlin zum korrespondierenden Mitglied.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie (früher Deutsche Elektrochemische Gesellschaft).

Liste der elektrochemisch hergestellten Präparate in der Sammlung des Hofmann-Hauses.

Aufgestellt Juli 1902.

1. Deutsche Gold- und Silberscheide-Anstalt, Frankfurt a. M.: Gold und Silber.
2. Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M.: Soda, Pottasche, Aetzkali, Chlorkalk, flüssiges Chlor.
3. Chemische Fabrik, Buckau-Magdeburg: Aetzkali.
4. C. Wilh. Kayser & Co., Berlin NW.: Elektrolytkupfer.
5. Kunheim & Co., Berlin NW.: Ferricyankalium, Calciumcarbid.
6. Chemische Fabrik auf Aktien, vorm. Schering-Berlin: Kaliumpermanganat, Jodoform mit Magnesium, Ammoniumpersulfat.
7. Elektrochemische Industrie-Gesellschaft, Dellbrück, Bez. Köln: Bleiweiss.
8. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M.: Kaliumpermanganat, Natrium, Zinn, Ammoniumpersulfat.
9. Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh.: Geschmolzenes Aetznatron, Chlorbombe, Ammoniumpersulfat.
10. Königl. Herzogl. Hüttenamt, Oker: Elektrolytkupfer.
11. Norddeutsche Affinerie, Hamburg: Silber.
12. Chemische Fabrik von Heyden, Radebeul bei Dresden: Kaliumpermanganat, Bromkalium, Vanilin, Saccharin.
13. E. Merck, Darmstadt: Isopropylalkohol, Tropin, Tropinon, Pyrolidin, Piperidin, Cer, Didym, Calcium, Lithium, Uran.
14. Deutsche Solvay-Werke, Bernburg: Aetznatron.
15. Th. Goldschmidt, Essen a. d. Ruhr: Zinnblock.
16. Aluminium-Industrie-Aktien-Gesellschaft, Neuhausen (Schweiz): Aluminium, Kaliumperkarbonat.
17. Professor Elbs, Giessen: Ammoniumpersulfat, Jodoform, *p*-Phenylendiaminsulfat, Benzidin-Chlorhydrat, *o*-Tolidin, *m*-Diamidobenzidin, Chlorhydrat, Benzidin-*m*-Disulfonsäure, *m*-Diamidoazobenzol, Pinakonhydrat, Benzhydrol.
18. Professor Tafel, Würzburg: α- und β-Camphiden, Camphidin, Desoxytheobromin, Hydroxylaminchlorhydrat.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Landtagsabgeordneten Dr. H. T. Böttinger, Elberfeld, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Bunsen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit, und zwar nach dem Auslande unter Kreuzband, nach dem Inlande ohne solches, wie bei Tageszeitungen. Die Nachlieferung fehlender Nummern ist deshalb im Inlande möglichst bald bei der Bestell-Postanstalt nachzusuchen, ebenso ist diese — wie auch die Geschäftsstelle — von Adressenänderungen zu benachrichtigen. Etwaige weitere Mitteilungen über fehlende Hefte, insbesondere vom Auslande, sind an die Geschäftsstelle zu richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT
FÜR
ELEKTROCHEMIE.

Herausgegeben

von der Deutschen Bunsen Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie (früher Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft)

unter Leitung von

Prof. Dr. **R. ABEGG**-Breslau.

Verlag von **WILHELM KNAPP** in Halle a. S.

Nr. 39. 25. September 1902. VIII. Jahrgang.

Die Zeitschrift für Elektrochemie erscheint wöchentlich einmal an jedem Donnerstag im monatlichen Umfang von etwa 8 Bogen. Das Abonnement kostet vierteljährlich Mk. 5,—. Für Mitglieder der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft kostenfrei. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post (Post-Zeitungs-Katalog Nr. 8485), sowie die Verlagsbuchhandlung von Wilhelm Knapp in Halle a. S., Mühlweg 19, entgegen; Inserate werden für die dreigespaltene Petitzeile mit 30 Pfg. berechnet. Bei Wiederholungen tritt Ermässigung ein.

Die Adresse der Redaktion für Manuskripte u. s. w. ist: Professor Dr. R. Abegg, Breslau, Kaiser Wilhelmstrasse 70. Alle **geschäftlichen Zusendungen** werden an Herrn Privatdozent Dr. H. Danneel, Aachen, Theresienstrasse 19, erbeten. Von Originalarbeiten werden, wenn andere Wünsche **auf den Manuskripten** oder **Korrekturbogen** nicht geäussert werden, den Herren Autoren 25 Sonderabdrücke zugestellt.

Inhalt des neununddreissigsten Heftes.

Namen- und Sach-Register.

(Fortsetzung umseitig.)

Bei der Redaktion eingegangene Abhandlung:

G. Bodländer: Beitrag zur Theorie einiger technischer Reduktions- und Oxydationsprozesse (20. 9.).

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 39. 25. September 1902. VIII. Jahrgang.

ELEKTROCHEMIE UND VERWANDTE GEBIETE AUF DER INDUSTRIE- UND GEWERBE-AUSSTELLUNG IN DÜSSELDORF IM JAHRE 1902. I. TEIL.

Von *H. Danneel.*

A. Einleitung.

Die Düsseldorfer Ausstellung vom Jahre 1880 hat einen so grossen Anklang gefunden, und es ist anderseits seitdem in der Industrie so viel Neues geschaffen worden, so viel neue Industriezweige sind seitdem hinzugekommen, dass die 1898 gegebene Anregung dreier hervorragender technischer Vereine, des Vereins deutscher Eisen- und Stahlindustrieller, des Vereins deutscher Eisenhüttenleute und des Vereins zur Wahrung der gemeinsamen wirtschaftlichen Interessen in Rheinland und Westfalen, zu einer neuen Ausstellung von allen Seiten lebhafte Zustimmung erhielt. Die Grossindustrie war sich bewusst, dass es den Anstrengungen des Auslandes gegenüber eine grosse und dankbare nationale Aufgabe sei, die gewaltige industrielle Entwicklung der beiden letzten Dezennien in einer gross wirkenden Kundgebung aller Welt vor Augen zu führen; und das um so mehr, weil sich die Industrie des Rheinlandes an der Pariser Weltausstellung kaum hat beteiligen können, da das an sich zu vielseitig angelegte Unternehmen für eine erschöpfende Darstellung der Entwicklung einzelner Industriezweige nicht Raum genug bot. — Ferner ist, abgesehen von dem erfahrungsgemässen pekuniären Misserfolg so grosser Ausstellungen, wie die Pariser es war, eine kleinere Ausstellung für den Besucher, der dort lernen will, viel geeigneter, auch können sich auf einer beschränkteren, weniger vielseitigen Ausstellung die einzelnen Aussteller viel mehr entfalten, so dass Besucher und Aussteller einen grösseren Nutzen und diejenigen, die den Garantiefonds unterzeichnet haben, wenigstens keinen Schaden haben. In der Düsseldorfer Ausstellung ist nun zwar die Vielseitigkeit nicht beschränkt, wohl aber das geographische Industriegebiet, von welchem ie beschickt worden ist, nämlich auf Rheinand, Westfalen, Regierungsbezirk Wiesbaden, das Fürstentum Birkenfeld und die Städte Offenbach und Hanau.

Rheinland und Westfalen sind nun aber diejenigen deutschen Provinzen, die am ehesten ein Bild von allen deutschen Industriezweigen zu liefern vermögen, denn es dürfte kaum einen Zweig geben, der dort nicht vertreten wäre. Ebenso sind sie auch mit am besten im stande, ein Bild von dem Fortschritt sämtlicher Industrieen zu geben, da Rheinland und Westfalen sicherlich als die bedeutendste Industriegegend Deutschlands anzusehen sind, besonders was Eisen- und Maschinenindustrie anlangt. Folgende statistische Angaben, die ich zumeist dem offiziellen Ausstellungskatalog entnommen habe, mögen dies illustrieren.

Mineralien. Den Kern des rheinisch-westfälischen Gebirges bildet Grauwacke, nach der Ebene zu schliesst sich das Kohlengebirge an. Es wird auf Steinkohlen ausgebeutet am südwestlichen Rande bei Saarbrücken, am nordwestlichen bei Aachen und Eschweiler, endlich am nördlichen Ende von Duisburg über Essen, Dortmund bis Unna und Hamm. Kleinere Steinkohlenlager finden sich in den Kreidebildungen bei Ibbenbüren und im Kreise Minden. Braunkohle findet sich bauwürdig namentlich am sogen. Vorgebirge auf der linken Rheinseite des Kölner Bezirks, ferner im Aachener Bezirk und am Westerwald. Torf wird gewonnen in Westfalen bei Lübbecke und Steinfurt, am Rhein, auf dem Hohen Venn, sowie in den Kreisen Geldern und Cleve, endlich im Westerwald. An Baumaterial, Bruch- und Hausteinen ist das Gebirgsland sehr reich. Mühlsteine werden aus dem Kohlensandstein von Ibbenbüren und aus den Basaltlaven von Niedermendig gewonnen. Feinere Sandsteine zu Steinmetzarbeiten liefert die Gegend von Trier. Kalkstein wird massenhaft gefördert bei Ratingen, Dornap, Elberfeld, Iserlohn, Letmathe, Aachen und Stolberg. Brauchbare Dachschiefer kommen vor im Rheinland

bei Caub, an der Mosel bei Müllenbach, bei Montjoie, ferner bei Siegen, Olpe und in den Kreisen Brilon, Meschede und Wittgenstein.

Eisenerze bieten die mittleren und jüngeren Grauwackenbildungen, und zwar Roteisenerze und Eisenglanze. Brauneisen- und Kohleneisensteine von grossem Werte finden sich ferner im Kohlengebirge und ausserdem liefert die Diluvial-Ebene des Niederrheins und Westfalens noch beträchtliche Lager von Rasen-Eisenstein.

Bleierze sind im Buntsandstein bei Commern im Kreise Schleiden, ferner im Kohlenkalk bei Aachen zu finden.

Zinkerze, Kupferkies, Cadmiumerze u. s. w. finden sich an verschiedenen Stellen des Ausstellungsgebietes. Genaueres darüber wird bei der Besprechung der Bergwerke gegeben werden.

Salinen hat namentlich Westfalen. Die bedeutendsten Soolquellen treten im Plänerkalk zu Tage. Die Saline Neusalzwerk bei Minden und Bad Oeynhausen gehören der Liasbildung an; schwächere Solen finden sich im Kohlengebirge und in der Grauwacke. In der Rheinprovinz sind nur die Salinen bei Kreuznach und Münster am Stein von Bedeutung, welche im Kohlengebirge liegen. Steinsalz wird nur bei Stetten in Hohenzollern gewonnen.

Betriebe. Interessant ist die Zusammenstellung der Zahlen über die zum Ausstellungsgebiet gehörenden Betriebe, und der Vergleich mit den für ganz Deutschland geltenden Zahlen. Leider stammen die Zahlen von 1895, neuere statistische Erhebungen fehlen. Die Zahlen sind seitdem nicht nur erheblich gewachsen, sondern haben sich auch zu Gunsten des Ausstellungsgebietes verschoben. Allerdings wird sich die Zahl der Betriebe seit 1895 nicht vermehrt haben, wie die Zahl der in ihnen beschäftigten Personen, weil sich in den letzten Jahrzehnten bekanntlich die Betriebe in den meisten Industrieen mehr konzentriert haben, ihre Zahl ist verhältnismässig kleiner, ihr Umfang grösser geworden.

	Zahl der Gewerbebetriebe 1895	gewerbsthätige Personen 1895
Rheinland . . .	351350	1168965
Westfalen . . .	141018	573805
Wiesbaden . . .	67166	202210
Zusammen	572434	1944977
Preussen . . .	1990250	5876083
Deutsches Reich .	3658088	10269269

Für die für unsere Leser in Betracht kommenden Industriezweige lauten die Zahlen folgendermaassen (vergl. untenstehende Tabelle).

Fast der dritte Teil sämtlicher preussischen, mehr als der siebente Teil sämtlicher deutschen Betriebe liegt, fast der dritte Teil der in Preussen, mehr als der sechste Teil der in Deutschland gewerblich beschäftigten Arbeiter wohnt im Ausstellungsgebiet. Riesenunternehmungen mit 1000 und mehr Personen gab es 1895 in Deutschland 296, in Preussen 208, in Westfalen 45, im Rheinland 54. In den über $3^1/_2$ Millionen Betrieben in Deutschland wirkten 164483 Motoren mit 3427325 PS. im Jahre 1898, in Preussen 94651 Motoren mit 2180000 PS., im Rheinland 15189 Motoren mit 621477 PS. Auf 100 gewerkthätige Personen kommen im Rheinland 53, in Westfalen 83,4 PS. In Westfalen und Rheinland liefern Wasserkräfte einen grossen Teil der Kraft. Dieselben mussten aber gezähmt werden, und es wurden infolgedessen unter Leitung von Professor Intze in Aachen, der sich bekanntlich überhaupt ein grosses Verdienst um die Kraft- und Wasserversorgungsquellen erworben hat, eine Reihe von Thalsperren ausgebaut. Bisher sind ausgeführt 14 Thalsperren mit 18,8 Millionen Mark Kosten und zusammen etwa $82^1/_2$ Millionen Kubikmeter Wasser. Demnächst kommen noch drei weitere Anlagen mit 6 Millionen Kubikmeter Wasser hinzu.

Kohlenförderung. Das Lebensmark jeder Industrie, so auch im Ausstellungsbezirk, ist die

	Rheinland		Westfalen		Wiesbaden		Zusammen		Preussen		Deutsches Reich	
	Betriebe	Personen	Betriebe	Personen	Betriebe	Personen	Betriebe	Personen	Betriebe	Personen	Betriebe	Personen
Bergbau, Hütten- und Salinenwesen	372	137213	405	137931	120	8147	897	283298	4698	458504	6275	536289
Steine und Erden .	4438	61824	1844	24479	1265	10394	7547	96697	21440	314258	53047	558286
Metallverarbeitung .	24678	90030	9564	65273	3493	13889	37735	179192	101351	382932	174240	639755
Maschinen, Instrumente, Apparate .	7515	60127	3577	24191	2060	10056	13152	94374	52812	329404	102559	582672
Chemische Industrie	1872	21814	787	5143	468	7946	3127	34903	9929	101699	19665	173140

Steinkohlenförderung, und wird es auch noch dort bleiben, wo es an Wasserkräften fehlt. Mit dieser Energiequelle ist das Gebiet bekanntlich besonders gesegnet, und ihr verdankt es seine industrielle Bedeutung. Die erste Nachricht vom Steinkohlenabbau im niederrheinisch-westfälischen Kohlenrevier stammt aus Dortmund vom Jahre 1302, dann aus Essen 1317. Aber erst vom 17. Jahrhundert, als die Wälder sich zu lichten begannen, datiert der eigentliche Aufschwung der Steinkohlenverwertung. Einen ersten gewaltigen Anstoss erhielt der Bergbau durch die Erfindung der Dampfmaschine. Die Wasserhaltungsmaschinen befreiten die Gruben von dem störenden Wasser. 1799 wurde die erste Wasserhaltungsmaschine auf der Zeche Vollmond bei Langendreer aufgestellt, 1804 die zweite bei Essen. Es gab im Oberbergamtsbezirk Dortmund an Wasserhaltungsmaschinen

im Jahre	Maschinen	mit Pferdestärken
1870	746	61778
1880	2070	146910
1890	3215	228432
1900	5297	516359

Ein zweiter Aufschwung datiert von der Einführung der Dampfkraft als Transportmittel auf dem Schienen- und Wasserwege.

Aehnlich ist die Entwicklung in den anderen Kohlenrevieren. Im Saarbecken wurde zuerst, soweit wir Nachricht darüber haben, 1429 abgebaut, der Hauptaufschwung datiert vom Jahre 1850, wo die Eisenbahnen das Gebiet erschlossen. Aus dem Wurm- und Jade-Revier bei Aachen ist die Förderung seit dem 12. Jahrhundert bekannt. Jüngere Steinkohlen werden aus der Wealdenformation in den Weserbergen abgebaut. Das rheinisch-westfälische Revier ist das grösste in Europa. Aufgeschlossen sind 3000 qkm, wahrscheinlich erstrecken sich die Steinkohlenlager aber bis an die Nordsee. Südlich von der Ruhr wird das Becken zu Ende sein, denn dort tritt das Steinkohlenlager zu Tage. Die nördlichste Grenze der heutigen Aufschlüsse liegt auf der Strecke Wesel — Beckum, wo die Kohle von 900 m mächtigen Mergelschichten überlagert ist. — Man ist bisher nicht über 840 m Tiefe (General Blumenthal-Zeche I/II) gelangt, Tiefen von mehr als 700 m besitzen nur fünf Schachtanlagen. Das Anlagekapital ohne Grundschulden und Anleihen beträgt im Oberbergamtsbezirk Dortmund allein 615 Millionen Mark. Im Gebiet wurden 1899 schon 9400000 Tonnen Koks fabriziert, die Nebenprodukte, wie Teer, Ammoniumsulfat, Benzol, Brenn- und andere Gase werden jetzt überall sorgfältig gewonnen und weiter verarbeitet. — Man taxiert, dass im Ausstellungsgebiet noch annähernd 100000 Millionen Tonnen Kohlen vorhanden sind, ausserdem wird man wohl noch tiefer als 1200 bis 1500 m abbauen können, über die hinaus die heutigen Hilfsmittel versagen. Also vor einer Erschöpfung des Kohlenreichtums braucht sich Deutschland vor der Hand nicht zu fürchten, wenn auch natürlich Sparsamkeit durchaus anzuempfehlen ist.

Braunkohlen giebt es vor allem auf dem linken Rheinufer zwischen Köln und Bonn, auch am rechten Ufer. Die erste Nachricht der Braunkohlenförderung stammt vom Jahre 1569. Man stellte Paraffin, Photogen und Solaröl daraus her, bis die Einführung des Petroleums diesen Betrieb unrentabel machte. Zur Darstellung von Braunkohlenteer ist die rheinische Braunkohle nicht recht zu verwerten.

		Steinkohlen				
				Absatzfähige Produktion		
	Werke	durchschnittliche tägliche Belegschaft	Menge Millionen Tonnen	Wert im ganzen Millionen Mk.	Wert auf die Tonne Mk.
1885	Rheinland	84	61091	15,36	89,19	5,81
1885	Westfalen	133	72949	19,17	90,55	4,72
1885	zusammen	217	—	34,53	179,44	—
1890	Rheinland	74	69499	17,38	152,42	8,77
1890	Westfalen	127	94132	23,95	193,18	8,07
1890	zusammen	201	—	41,33	345,60	—
1900	Rheinland	69	111444	29,01	208,99	9,75
1900	Westfalen	118	167839	42,56	359,16	8,44
1900	zusammen	187	—	71,57	567,15	—
1900	Preussen	266	376364	101,97	878,25	8,61
1900	Deutschl.	318	413693	109,29	966,07	8,84

		Braunkohlen				
				Absatzfähige Produktion		
	Werke	durchschnittliche Belegschaft	Menge Millionen Tonnen	Wert im ganzen Millionen Mk.	Wert auf die Tonne Mk.
1885	Rheinland	28	772	0,20	0,31	1,51
1885	Westfalen	—	—	—	—	—
1885	zusammen	—	—	—	—	—
1890	Rheinland	31	1382	0,38	0,59	1,57
1890	Westfalen	—	—	—	—	—
1890	zusammen	—	—	—	—	—
1900	Rheinland	25	5545	5,16	11,81	2,29
1900	Westfalen	—	—	—	—	—
1900	zusammen	—	—	—	—	—
1900	Preussen	375	42350	34,01	80,26	2,36
1900	Deutschl.	534	50911	40,49	98,49	2,43

Die gesamte Stein- und Braunkohlenförderung ergiebt sich aus vorstehender Tabelle. Also etwa zwei Drittel der gesamten in Deutschland geförderten Steinkohle entstammt dem Ausstellungsrevier. Bis 1885 betrug die Steinkohlenförderung im Ausstellungsgebiet

1850 3,2 Millionen Tonnen,
1860 7,1 „ „
1870 15,5 „ „

Braunkohlen werden verhältnismässig weniger gewonnen, doch ist darin ein Aufschwung zu erwarten. Auch der Regierungsbezirk Wiesbaden hat einen kleinen Braunkohlenbergbau. 1885 und 1890 gab es dort 15 Werke, 1900 aber nur mehr 13, die 30000 Tonnen mit einem Erzeugungswert von 320000 Mk. erzeugten, so dass die Kohle dort sehr teuer ist.

Bevor wir zu der Produktion der Erze kommen, sei noch eine Tabelle über die Gesamt-Bergwerksförderung wiedergegeben; dieselbe betrug an Steinkohlen, Braunkohlen, Erzen u. s. w.:

	1885		1890		1900	
	Millionen Tonnen	Wert in Millionen Mk.	Millionen Tonnen	Wert in Millionen Mk.	Millionen Tonnen	Wert in Millionen Mk.
in Rheinland .	15.35	101,27	20,23	181,74	35.49	320,21
in Westfalen . .	15.99	79.73	26,49	216,78	43.99	377.14
Zusammen . .	31,34	181,00	46,72	398,52	79.48	697,35
in ganz Preussen	57.73	314.94	87,05	627,68	114.49	1085.91

Im letzten Jahrzehnt ist also die erzeugte Menge im Rheinland stärker gewachsen als in Westfalen, in Westfalen der Wert stärker als im Rheinland.

Erze. Der Bergbau auf Erze im Ausstellungsgebiet stammt aus den Zeiten der Römer, die auf Blei und Silber im Lahnthale gegraben und an der mittleren und oberen Sieg wahrscheinlich schon Eisen gewonnen haben. Im Regierungsbezirk Düsseldorf ist am ältesten die Ausbeutung der Rasen-Eisensteinlager in den Niederungen der Lippe und Issel und der Bleierzlagerstätten im Kreise Mettmann. Der Bleiberg bei Langenberg wurde bis 1772 betrieben. Der heutige Eisenerzabbau begann erst 1847. Zu gleicher Zeit kamen auch die Brauneisensteinzechen und Kohleneisensteinzechen in Betrieb, doch sind sie durch die Möglichkeit, reichere Erze aus anderen deutschen Ländern zu beziehen, tot gemacht worden. Geringe Eisenlager sind auch bei Aachen, wo im 16. Jahrhundert eingewanderte Hessen und Sachsen den Abbau begannen. Die Produktion der Kreise Düren und Gemünd (Schleiden) betrug 1818: 58900 Centner. Wichtiger aber sind dort Galmei- und andere Zinkerze von Stolberg und Eupen und zu Moresnet am Altenberge und die Bleierzlagerungen bei Commern. Der bergmännische Betrieb des dortigen Bleibergs datiert aus dem Jahre 1583, wurde dann sistiert, 1629 wieder aufgenommen, aber neuerdings eingestellt. Der Bergbau zu Altenberg wird bereits im 15., der zu Stolberg im 16. Jahrhundert erwähnt. — Im Regierungsbezirk Trier wurden die Eisenerze aus der Kohlenformation bei St. Wendel und die der Eifelkreise schon früh ausgebeutet. Erwähnung verdienen noch die Blei- und Kupfererze bei Bernkastel, welche schon 1494, und die Bleigrube bei Bleialf, welche ebenfalls schon im 15. Jahrhundert ausgebeutet wurde. Im Jahre 1840 wurden in fünf Zechen von 108 Arbeitern 1720 Centner Bleierz gewonnen.

Im Regierungsbezirk Köln sind die Bleibergwerke bei Bensberg und an der Agger schon seit alter Zeit in Betrieb. Graf Adolf VII. von Berg soll Ende des 13. Jahrhunderts dorthin Bergleute vom Harz berufen haben. Bleierze werden auch bei Lintorf im Regierungsbezirk Düsseldorf mit Erfolg abgebaut. Im rechtsrheinischen Bezirk Koblenz und im Bezirk Wiesbaden wird in den Thälern der Lahn und der Dill Bergbau auf Eisenerze seit vielen Jahren betrieben. Der Hüttenberg bei Wetzlar wird schon 1219 erwähnt. Uralt sind ferner die Blei- und Silberbergwerke bei Ems. Von besonderer Bedeutung sind die Eisensteingruben in den Kreisen Wetzlar, Altenkirchen und Neuwied. Der Regierungsbezirk Arnsberg hat in dem früheren Fürstentum Siegen den wichtigsten Eisenerzdistrikt des ganzen Ausstellungsgebietes. Der Stahlberg bei Müsen stand schon 1313 in Betrieb. Seine Spateisensteine sind ihres geringen Phosphorgehaltes halber berühmt. Die Bergwerke im Siegenschen ertrugen um 1820 jährlich 46500 Thaler. Der Ertrag stieg 1864 auf 630032 Thaler, 1900 betrug er 12 Millionen Mark.

Weniger reich, aber doch sehr bauwürdig sind die Eisensteingruben im früheren Herzogtum Westfalen, in den Revieren Stadtberge,

Jahresproduktion an aufbereiteten Erzen für die Metallgewinnung im Jahre 1900.

	Rheinland		Westfalen		Wiesbaden		Zusammen	
	Tonnen	Mark	Tonnen	Mark	Tonnen	Mark	Tonnen	Mark
Eisenerze	1160000	13180000	1220000	12790000	590000	5480000	2970000	30450000
Zinkerze	60000	5500000	20000	1580000	20000	1160000	100000	8240000
Bleierze	40000	6070000	10000	2130000	10000	2040000	60000	10240000
Kupfererze	4000	130000	40000	370000	500	140000	44500	640000
Schwefelkies	—	—	150000	980000	—	—	150000	980000
Zusammen	1264000	24880000	1440000	17850000	620500	8820000	3324500	41350000
Manganerze	—	—	—	—	—	—	58000	660000

Olpe und Arnsberg. Zu erwähnen sind noch die des Kreises Hagen. Reiche Galmei- (Zinkerz-)Gruben waren früher bei Iserlohn im Betriebe. Wichtig sind schliesslich die Bleiglanzlager der Kreise Meschede, Brilon und Altena. Die bedeutendste Kupfererzförderung findet bei Stadtberge im Kreise Brilon statt, auch die Kreise Meschede und Olpe geben kleine Kupfererzausbeuten. Obenstehende Tabelle enthält die Daten.

Die Eisenproduktion reicht für die Verhüttung nicht aus, die 1900 10500000 Tonnen beanspruchte; die Erze werden aus dem Auslande und aus Lothringen ergänzt, welch letzteres vorzügliche Minette liefert. Den lothringischen Vorrat schätzt man auf 1500000000 Tonnen. Ausländische Eisenerze wurden 1899 über die Rheinzollgrenze allein 2380000 Tonnen eingeführt. Die Bleiproduktion ist etwas grösser, als in der Tabelle angegeben, da drei kleine Werke nicht in die Statistik eingegangen sind, die etwa 2400 Tonnen pro Jahr produzieren.

Die Kochsalzproduktion ist gering; sie betrug 1900 etwa 35000 Tonnen. Glaubersalz giebt es in Rheinland und Westfalen verhältnismässig viel, 1900 wurden 29700 Tonnen gewonnen.

Verhüttung. Ebenso alt wie der Erzbergbau ist die Verhüttung. Die Eisenverhüttung ist in Wetzlar, Arnsberg, Siegen u. s. w. schon im 13. und 14. Jahrhundert bekannt gewesen.

Folgende Tabelle giebt eine Uebersicht über die Verhüttung der Erze.

	Rheinland	Westfalen	Wiesbaden
Roheisen aller Art:			
Zahl der Betriebe	35	24	4
Produktionsmenge	2920000	1680000	20000
Wert	191010000	114870000	1500000
Wert pro Tonne	65,51	68,17	67,69
Zink:			
Zahl der Betriebe	5	2	—
Produktionsmenge	40000	10000	—
Wert	16210000	6160000	—
Wert pro Tonne	418,72	412,65	—
Blei:			
Zahl der Betriebe	4	—	2
Produktionsmenge	50000	—	20000
Wert	15980000	—	7390000
Wert pro Tonne	336,52	—	32,167
Silber:			
Zahl der Betriebe	4	—	2
Menge Kilogramm	80000	—	40000
Wert	6260000(?)	—	2850000(?)
Wert pro Kilogramm	83,15	—	80,40
Englische Schwefelsäure:			
Zahl der Betriebe	11	10	2
Menge	140000	60000	90000
Wert	3360000	1490000	2290000

Im Deutschen Reich betrug 1900 die Hüttenproduktion:

	Tonnen	im Werte von
Roheisen aller Art	7550000	461760000 Mk.
Zink	156000	62000000 „
Blei	124590	41700000 „
Silber	415735	34600000 „
Schwefelsäure	829375	2334000 „

Dazu kommt das Kupfer, Gold, Nickel, Zinn, Schwefel, so dass eine Gesamterzeugung von 8750000 Tonnen im Werte von 732250000 Mk. herauskommt. Ueber 1/2 des Eisens, 1/3 des Zinks, über 1/2 des Bleis, 1/5 des Silbers und 1/3 der Schwefelsäure des ganzen Reiches wird im Ausstellungsgebiet erzeugt.

Die chemische Industrie des Ausstellungsgebietes schliesst sich naturgemäss hauptsächlich an die Steinkohlenprodukte an. Im Jahre 1895 befanden sich dort 1931 Betriebe mit 23699 Gewerbthätigen. Die Zahl der Motorenbetriebe betrug etwa 540 mit 18987 PS. Folgende kleine Tabelle giebt einen Ueberblick über die chemische Industrie des Ausstellungsgebietes im Jahre 1895.

	Betriebe	Beschäftigte Personen
Chemische Grossindustrie	131	6692
Präparate	320	2601
Apotheken	913	2620
Farbmaterialien ohne Teerfarben	124	2994
Kohlenteerderivate	28	2736
Explosivstoffe	65	3406
Zündwaren	22	379
Düngerstoffe	140	1613
Gasanstalten	192	4605
Oelmühlen	350	1874
Talg, Seife, Wachs, Stearin	322	2403
Kohlenschweelerei, Thran	26	222
Oele, Parfüms, Harze u. s. w.	220	2240
Zusammen	2853	34086

B. Unterrichtswesen und wissenschaftliche Apparate.

Von den grossen Bildungsstätten des Ausstellungsrevieres, den Universitäten und technischen Hochschulen hat nur die Technische Hochschule zu Aachen sich durch eine Denkschrift und eine Ausstellung von Instrumenten und Karten des Meteorologischen Institutes an der Ausstellung beteiligt. Die Festschrift enthält ausser Abbildungen der Gebäude der Technischen Hochschule Statistiken über den Besuch, Mitteilungen aus dem elektrochemischen, dem organischen, dem botanischen, dem meteorologischen Institut und der Bibliothek, ferner wissenschaftliche Beiträge über Brückenbau, Treppendächer, über Metallurgie, Eisenbahnbremsen, sowie eine Skizze über die Ziele und Einrichtungen der Handelshochschule.

Wohl das grösste Interesse verdient aus der Festschrift für den Elektrochemiker der von Professor W. Borchers gelieferte Beitrag über die **Einrichtungen und Ziele des neuen Laboratoriums für Metallhüttenwesen, Elektro- und Thermometallurgie.** Das im Herbst 1897 in Benutzung genommene alte elektrometallurgische Laboratorium [1]) liess sowohl gesundheitlich (es bestand aus drei sehr feuchten Kellerräumen) wie auch besonders in Bezug auf seine Einrichtungen ganz erheblich zu wünschen übrig. Vor allem empfindlich berührte aber der Mangel einer grösseren Energiequelle; es standen überhaupt im ganzen nur etwa 20 Pferdekräfte zur Verfügung. Von diesen waren auch im allgemeinen nur 6000 bis 7000 Watt für ein und denselben Versuch frei. Das rege Interesse der Studierenden an den dort vorgenommenen Arbeiten, von denen ich einige, die bisher noch nicht in den leichter zugänglichen Zeitschriften veröffentlicht sind, weiter unten kurz referieren werde, erwies das Bedürfnis nach einem mit allen Erfordernissen für metallurgisches und elektrochemisches Arbeiten ausgestatteten Laboratorium, welches im vorigen Jahre beim Ministerium beantragt und bewilligt wurde, und welches im Herbst dieses Jahres bezogen werden soll. Die Fig. 200 bis 202 geben den Bauplan des Gebäudes wieder.

„Luxus ist in den Einrichtungen des neuen Laboratoriums nicht getrieben; denn der auch bei den Arbeiten und Einrichtungen des Provisoriums stets befolgte Grundsatz, nur mit den einfachsten Mitteln das Möglichste zu erreichen und die Lernenden von vornherein daran zu gewöhnen, für die von ihnen auszuarbeitenden Verfahren die erforderlichen Apparate auf das zweckentsprechendste selbst zu gestalten" (ein Unterrichtsprinzip, das allergrösste Beachtung verdient, auch wohl in allen wirklich gut geleiteten Laboratorien Anwendung findet), „soll auch in dem neuen Institut aufrecht erhalten werden. Im übrigen war für die innere Einrichtung des neuen Laboratoriums maassgebend, ausreichende Kraftquellen, besonders für elektrische und Wärmeleistungen, sowie ausreichende und gesunde Arbeitsräume zu schaffen. Von Apparaten, besonders metallurgischen und elektrischen Oefen, sind nur diejenigen ständig eingebaut worden, welche für ganz allgemeine und voraussichtlich dauernde Verwendung sich als geeignet erwiesen haben.

Von dem städtischen Elektrizitätswerk konnten nach wie vor nur etwa 10 elektrische Pferdestärken erhalten werden. Dieselben finden teils zur Beleuchtung, tagsüber auch für elektrometallurgische Arbeiten Verwendung. Der unter einer Spannung von 220 Volt gelieferte Strom betreibt einen Motor, System Schuckert, durch welchen unter gleichzeitiger Vermittlung der bereits vorhandenen Dynamos der Strom auf niedere Spannungen umgeformt wird, und zwar

1) Beschrieben diese Zeitschrift **5**, 215.

liefert eine alte Siemens & Halske-Dynamo etwa 100 Amp. bei 8 bis 10 Volt, eine Dynamo, System Garbe, Lahmeyer & Cie. 20 Amp. bei 80 bis 90 Volt (zum Laden von Akkumulatoren

Fig. 200.

Fig. 201.

Fig. 202.

bestimmt), eine Dynamo, System Borchers, von Max Schorch & Cie. in Rheydt gebaut, Ströme bis zu 300 Amp. bei Spannungen von 20 Volt, entsprechend geringere Stromstärken bei Spannungen bis 70 Volt.

Für die Erzeugung stärkerer Ströme musste Gasmotorenbetrieb gewählt werden, welcher, um vollständig unabhängig von anderen Hochschul- und städtischen Instituten zu sein, auch einen eigenen Gaserzeuger erhielt. Letzterer ist für eine Gaslieferung, entsprechend 80 bis 100 PS., vorgesehen, von welchen aber vorläufig nur ein Gasmotor von 50 bis 60 PS. betrieben wird. Der Rest der Kraft soll ausgenutzt werden, sobald eine Entscheidung über die zweckmässigste Anlage der Sauerstoffscheidung aus Luft möglich ist. Der Gasmotor ist zum Betriebe von 40 bis 50 PS.-Gleichstromdynamos vorgesehen. Eine dieser Dynamos ist auf 65 Volt, die andere auf 110 Volt gewickelt. Beide werden von der Allgemeinen Elektrizitätsgesellschaft, Berlin, geliefert, während die Gaskraftanlage nach einem neuen System der Gasmotorenfabrik Deutz gebaut ist.

Für die Vor- und Hilfsarbeiten der Versuche sind die erforderlichen Zerkleinerungs- und Probenahme-Einrichtungen, Muffel- und andere Röst- und Schmelzöfen, sowie ein für nasse, chemische Arbeiten eingerichteter Laboratoriumsraum zur Verfügung. Um grössere Posten von Erzen, Hütten- und Abfallprodukten verschmelzen zu können, ist je ein Röstkessel, Muffelofen, Tiegelschmelzofen, Schachtofen, Konverter u. s. w. vorgesehen. — Einer der Laboratoriumsräume ist vorwiegend zur Ausführung elektrischer Schmelzprozesse eingerichtet, ein anderer Raum für wässerige elektrochemische Arbeiten, einschliesslich Galvanotechnik, das Laboratorium für die Dozenten unter anderem auch für feinere elektrochemische Arbeiten.

Der Hörsaal dient gleichzeitig als Zeichensaal. Es sind deswegen statt der sonst üblichen Bänke auch für zeichnerische Arbeiten geeignete Tische vorhanden. Der Saal enthält gleichzeitig die Schränke für Plan- und Modellsammlungen. Die Beleuchtung des Laboratoriums geschieht elektrisch, die Heizung durch Niederdruckdampf."

Den Arbeitsplan des neuen Institutes schildert Borchers folgendermaassen.

„Schon bei den Beratungen im preussischen Landtage über die Bewilligung für das erste provisorische Laboratorium tauchten hinsichtlich des Zweckes der beantragten Einrichtungen einige Irrtümer auf. Es wurde bei dieser Gelegenheit darauf hingewiesen, dass an deutschen Technischen Hochschulen und Bergakademieen vorzüglich eingerichtete metallurgische Laboratorien bereits vorhanden seien. Dies ist zutreffend, wenn man als metallurgische solche Laboratorien versteht, in denen in erster Linie die metallurgische Probierkunst gepflegt wird. Ein zeitgemässes metallurgisches Laboratorium jedoch soll die Möglichkeit bieten, nicht nur Erze und Hüttenprodukte auf ihren Wert zu untersuchen; es muss in allerster Linie Gelegenheit bieten, unter Verwertung der allerneuesten, von der Technik gebotenen Hilfsmittel Versuche zur Verarbeitung von Erzen, Hüttenerzeugnissen und Metall führenden Abfällen in einem Maassstabe durchzuführen, dass daraus unmittelbar zuverlässige Schlüsse auf die Anwendbarkeit neuer Verfahren in der metallurgischen Technik gezogen werden können. Es soll mit anderen Worten eine technische Hochschule, auf welcher das Berg- und Hüttenwesen besonders gepflegt werden, eine Versuchsstation besitzen, welche aussichtsvollen Ergebnissen wissenschaftlicher Untersuchungen die ersten Schwierigkeiten der Einführung in die metallurgische Praxis aus dem Wege räumt. Mancher vom wissenschaftlichen Standpunkte aus vorzüglich veranlagte Gedanke hat sich bei seiner Uebertragung in den Betrieb als praktisch unausführbar erwiesen. Es sind auf dem Gebiete der Elektrometallurgie im Vertrauen auf derartig theoretisch wohlbegründete Vorschläge während der letzten 20 Jahre ganz ungeheure Summen dadurch verschwendet worden, dass man die Ergebnisse von Arbeiten der Versuchslaboratorien unmittelbar in den Grossbetrieb zu übertragen versuchte. Gerade bei elektrochemischen, speziell elektrometallurgischen Prozessen ist jedoch die Möglichkeit geboten, mit verhältnismässig kleinem Kraftaufwande genau die Bedingungen des Grossbetriebes zu ermitteln. Für die Metallraffination und für Metallfällungsprozesse, bei welchen Elektrolyte in wässrigen Lösungen Verwendung finden können, sind Versuchsanlagen von 2 elektrischen Pferdestärken, in vielen Fällen sogar noch geringerem Kraftbedarfe hinreichend, alle Verhältnisse des Grossbetriebes klarzustellen. Auch für elektrochemische und thermoelektrische Prozesse, bei denen die Beschickung oder die Produkte im Schmelzflusse gehalten werden sollen, sind unter Umständen sehr kleine Anlagen ausreichend. Allerdings ist hierbei zu berücksichtigen, dass die Energiekonzentration in elektrischen Oefen bis zu einem Grade getrieben werden kann, welcher z. B. Oefen mit einem Kraftverbrauche von 50 elektrischen Pferdestärken noch als ganz winzige Apparate erscheinen lässt. Immerhin lässt sich ein Urteil über die Oekonomie der schwierigsten elektrischen Schmelzprozesse mit Oefen von etwa 60 bis 80 PS. Kraftbedarf sehr wohl gewinnen. In den meisten Fällen wird man aber grössere Energiemengen nötig haben, um zuverlässige Unterlagen für die Beurteilung derartiger Verfahren zu schaffen." Die folgende Uebersicht über die abgeschlossenen und in Angriff genommenen Arbeiten, die zum Teil wegen ungenügender Energiequellen nicht zum Abschluss gebracht werden konnten, wird wohl am besten die Ziele klarstellen, denen das neue Labora-

torium dienen soll. Ich referiere dieselben etwas ausführlicher, da sie grösstenteils noch nicht veröffentlicht worden sind, abgesehen von der Veröffentlichung in der Festschrift.

I. Zugutemachung bisher schwer oder nicht verhüttbarer Zinkerze, zinkhaltiger Zwischen- und Abfallprodukte.

1. Borchers und Dorsemagen. — Verarbeitung blendischer Bleiglanze, bezw. Mittelprodukte von der Aufbereitung solcher Erze, welche sich auf elektromagnetischem oder mechanischem Wege nicht weiter scheiden lassen. Auch die staubigen Abfälle von der elektro-magnetischen Aufbereitung sind hierzu zu rechnen. — Dieses Verfahren setzt sich aus folgenden Arbeiten zusammen: Chloration des Erzschlammes bei Gegenwart von Salzlösungen (Chlornatrium, Chlormagnesium) in rotierenden Trommeln bei 30 bis 40° C. durch freies, aus der elektrolytischen Abteilung dieses Verfahrens stammendes Chlor, Laugerei der Chloride, Silberfällung, Schwefelschmelzen, Elektrolyse der entwässerten Blei- und Zinkchloride, Scheidung von Blei und Zink. Die Chlorationsprodukte sind: Bleichlorid, Zinkchlorid, Silberchlorid, Schwefel und Gangart, eventuell mit unzersetzter Zinkblende. Als Beispiel diene das folgende Versuchsergebnis, bei welchem ein mechanisch und elektromagnetisch nicht mehr zu scheidendes Aufbereitungs-Zwischenprodukt aus Broken-Hill-Erz chloriert worden war. Die Resultate sind in nachstehender Tabelle auf 1000 kg Erz verrechnet:

	Blei	Zink	Silber	Schwefel
1000 kg Erz enthalten .	140 kg	310 kg	0,69 kg	—
In Chloride übergeführt und ausgelaugt . . .	140 kg	175 kg	0,11 kg	—
Im Rückstande verblieben	—	135 kg	0,53 kg	115 kg
Nach Extraktion des Schwefels verblieb ein Rückstand mit	—	39,1 %	0,168 %	—

Als Chlorationsgefässe sind am besten verbleite Eisentrommeln für den Betrieb verwendbar, durch deren hohle Zapfen das Chlor eingeführt werden kann. Zuerst werden ausgelaugt durch heisses Wasser oder heisse dünne Laugen aus dem Betrieb: Blei-, Zink- und Silberchlorid. Aus dem Rückstande wird nach Schaffners Verfahren der Schwefel unter Dampfdruck ausgeschmolzen.

Der Rückstand enthielt noch nahezu 40% Zink in Form von grobkörniger Zinkblende. Die feinkörnigere Zinkblende wird ebenso leicht wie der feinkörnige Bleiglanz aufgeschlossen. Der Chlorationsrückstand ist also direkt verhüttbar, wobei zu berücksichtigen ist, dass er den grössten Teil des im Erze vorhanden gewesenen Silbers noch enthält. Die Chloridlaugen werden durch Zinkoxyd, bezw. Röstprodukte zinkischer Erze gereinigt, dann verdampft und möglichst vollständig entwässert. Die letzte Entwässerung kann durch Salzsäure, Salmiak, Zinkabfälle oder Elektrolyse geschehen. Das entwässerte Chloridgemisch wird in geschmolzenem Zustande elektrolysiert, wobei ein Gemisch von geschmolzenem Blei und Zink erfolgt, welches sich in zwei Legierungen: zinkarmes Blei und bleiarmes Zink scheidet. Das zinkarme Blei kann durch Wasserdampf entzinkt werden.

Das bleiarme Zink wird durch Seigerung und Destillation geschieden.

Die Produkte der Verarbeitung blendischer Bleiglanze, bezw. der Aufbereitungsprodukte solcher Erze würden demnach sein: 1. Schwefel, 2. der Chlorationsrückstand, bestehend aus einer verhüttbaren, bleifreien, aber silberreichen Zinkblende, 3. Silber, 4. Blei, 5. Zink.

Eine Anlage zur Ausführung von Verarbeitungsproben in fabrikmässigem Maassstabe für die oben gekennzeichneten sowie für anders zusammengesetzte oder mechanisch anders geartete Erze wird von der Firma Friedrich Krupp, Grusonwerk, Magdeburg-Buckau, eingerichtet. Auf Grund der dort erzielten Ergebnisse übernimmt genannte Firma dann den Bau grosser Anlagen. Den Eigentümern von Lagerstätten geeigneter Erze ist damit die beste Gelegenheit geboten, sich mit nur geringer Mühe ein zuverlässiges Urteil über die Verwendbarkeit dieses Verfahrens zu verschaffen.

Schwerspathaltige Zinkblende kann nach demselben Verfahren verarbeitet werden. Wenn das Erz bleifrei war, kann das erhaltene Chlorzink statt durch Elektrolyse auch durch Verschmelzen mit anderen Metalloxyden und Calciumcarbid direkt auf Zinklegierungen (Messing

u. s. w.) verarbeitet werden. (Vergl. die Verarbeitung der Verzinkereiabfälle.)

2. Borchers und von Kügelgen. — Die Verarbeitung der Abfälle von der Verzinkerei. Diese Abfälle enthalten metallisches Zink, Hartzink, Zinkoxyd, Salmiak und mechanische Verunreinigungen. Sie werden in Salzsäure bis zur Sättigung gelöst. Die Lösung wird durch Chlorkalk und andere Oxydationsmittel von Eisen befreit und in mit Blei ausgelegten Eisenkesseln zum Trocknen verdampft. Das trockene, pulverisierte Chlorzink verschmilzt man nach Zusatz von anderen Metalloxyden, z. B. Kupferoxyd mit Calciumcarbid reduzierend

Fig. 203.

auf Zinklegierungen, z. B. Messing. Die Reaktion zwischen Chlorzink, Kupferoxyd, bezw. anderen Metalloxyden und Calciumcarbid vollzieht sich nach einfachem Anzünden durch einen glühenden Gegenstand selbstthätig durch die eigene Reaktionswärme. Gut geflossenes Metall erhält man jedoch meist erst durch weiteres Nachheizen des Tiegels. Nähere Einzelheiten über das Verhalten der verschiedenen Oxyde und Chloride gegen Calciumcarbid finden sich in der, in der Zeitschrift f. Elektrochemie 1901, Bd. 7, veröffentlichten Habilitationsschrift von Kügelgens.

3. Dorsemagen. — Verarbeitung kieselsäurehaltiger Zinkerze[1]). Bei der Verarbeitung kieselsäurereicher Zinkerze, besonders wenn der Zinkgehalt kein sehr hoher ist, wird naturgemäss eine nicht unbeträchtliche Wärmemenge für die Erhitzung dieser Gangart, welche ganz unverändert in den Retorten zurückbleibt, aufgewandt. Die Kieselsäure und die ihr beigemischte Kohle werden hierbei auf eine Temperatur gebracht, welche gar nicht mehr sehr weit von der Reduktionstemperatur der Kieselsäure liegt. Allerdings würde die Herstellung von reinem Silicium eine Ofenkonstruktion und Betriebskomplikationen verlangen, welche eine Vereinigung dieses Verfahrens mit der Zinkgewinnung wenig ratsam erscheinen lassen. Die Bildung von Siliciumcarbid geht jedoch in den einfachsten Apparaten und ohne Zweifel bei niedrigeren Temperaturen vor sich. Der Gedanke Dorsemagens, durch Steigerung der Temperatur des Erz-Kohlegemisches die Gewinnung des Zinkes mit der Verarbeitung des Rückstandes auf Siliciumcarbid zu vereinigen, erwies sich in der That als sehr leicht ausführbar. Aus dem nebenstehend abgebildeten Versuchsofen (Fig. 203) geht hervor, dass die Apparatur eine sehr einfache ist und sich auch in den grossen Maassstab unter Beibehaltung einfacher Konstruktionen übertragen lassen wird. Die Mischung von Kohle und Kieselzinkerz wird in dem elektrischen Ofen durch den Kohlenstab erwärmt, das Zink destilliert in die Vorlage, und Siliciumcarbid bleibt zurück. Die Reduktionstemperatur der Kieselsäure liegt nur wenig oberhalb der Destillationstemperatur des Zinkes.

4. Borchers und Dorsemagen. — Die Verarbeitung blendischer Pyrite. Es kommen Erze dieser Art mit über 20% Zink vor. Von denselben wird, soweit es die Transportverhältnisse gestatten, bis jetzt nur der Schwefel zur Schwefelsäurefabrikation ausgenutzt. Während nun von anderen Pyriten die Rückstände der Schwefelsäurefabrikation, die sogen. Kiesabbrände, noch im Hochofenbetrieb zur Roheisenerzeugung Verwendung finden können, werden begreiflicherweise wegen des hohen Zinkgehaltes diese Abbrände von keinem Hochofenwerke genommen. Eine Verarbeitung derselben auf Zink ist wegen des hohen Eisengehaltes nach den bisherigen hüttenmännischen Verfahren ausgeschlossen. Versuche der nassen Extraktion des Zinkoxydes und elektrolytische Verarbeitung der Laugen haben sich in den Versuchsanlagen zu Duisburg und Fürfurth nicht als nutzbringend erwiesen,

1) D. R.-P. Nr. 128535 vom 25. Dezember 1900.

wenn damit auch nicht gesagt sein soll, dass dieser Weg thatsächlich aussichtslos wäre. Bei nicht zu zinkarmen Kiesabbränden dürfte jedoch eine Verarbeitung auf Zink und Ferrosilicium im elektrischen Ofen vorzuziehen sein, besonders da, wo billige Kraftquellen, wie Wasserkräfte, Hochofengichtgas u. a. zur Verfügung stehen. Das Verfahren selbst und die Apparatur sind ebenso einfach wie bei dem Verfahren von Dorsemagen zur Verarbeitung kieselsäurereicher Zinkerze auf Zink und Siliciumcarbid. Als Versuchsapparat diente derselbe Ofen (Fig. 203), wie er für letztgenanntes Verfahren benutzt wurde. Die Erze werden, sofern der Kieselsäuregehalt nicht schon ausreicht, mit eisenhaltigen Zuschlägen in dem Verhältnisse gattiert, dass ein etwa 25prozentiges Ferrosilicium erhalten wird. Selbstverständlich wird die für die Reduktion der vorhandenen Oxyde erforderliche Kohle am besten in Form einer Back- oder Backsinterkohle zugesetzt. Das Ferrosilicium findet sich nach beendigter Reaktion als zusammengeschmolzener Regulus am Boden des Ofens, während das Zink in die Vorlagen abdestilliert. In diesem Falle würde sich der Grossbetrieb leichter noch als bei dem Zinksiliciumcarbidverfahren kontinuierlich einrichten lassen, da ja das Ferrosilicium nebst etwa sich bildender Schlacke von Zeit zu Zeit abgestochen werden können.

II. Beiträge zur Metallurgie der hohen Temperaturen.

5. Borchers und Mögenburg. — Die Umwandlung amorphen Kohlenstoffes in Graphit. Durch die in der Zeitschrift für Elektrochemie[1]) veröffentlichte Arbeit von Borchers über die Krystallisation des Kohlenstoffes ist bereits bekannt, dass die Ueberführung absolut reinen Kohlenstoffes in Graphit äusserst schwierig sich vollzieht, dagegen wesentlich beschleunigt wird, wenn Metalle oder Metallverbindungen vorhanden sind, welche mehr oder weniger dissociierbare Carbide zu bilden im stande sind. Bei der Dissociation hinterbleibt unter Verflüchtigung des betreffenden Metalles der zuerst in das Carbid eingegangene Kohlenstoff als Graphit. Von den in jener Abhandlung genannten metallischen Carbidbildnern wurden nun besonders das Eisen, das Mangan und das Aluminium auf ihre technische Verwendbarkeit hin untersucht. Hierbei ergab sich, dass der Energieaufwand am grössten und die Graphitausbeute am geringsten war bei der Verwendung von Eisenverbindungen als Zusatz zu der zu graphitierenden Kohle. Bessere Resultate ergaben Manganverbindungen. Am allerleichtesten gelang jedoch die Umwandlung des amorphen Kohlenstoffes in Graphit bei Gegenwart von Aluminium. Wenn auch die Reduktionstemperatur des Aluminiumoxydes etwas höher liegt als diejenige der Manganoxyde, so ist doch das Aluminium leichter flüchtig als das Mangan. Es werden also geringere Mengen von Aluminium, bezw. Aluminiumoxyd genügen, um verhältnismässig grosse Mengen von Kohle in Graphit überzuführen, denn sobald das zunächst entstehende Aluminiumcarbid in die heisseren Ofenzonen kommt, wird es sich schneller als andere Carbide zerlegen, während das nun frei werdende Aluminium sich in den kälteren Schichten der Beschickung wieder mit Kohlenstoff vereinigt. Weitere, von verschiedenen Praktikanten des elektro-metallurgischen Laboratoriums ausgeführte Versuche ergaben, dass auch die von den Elektrodenfabrikanten mit Vorliebe benutzte Borsäure, Phosphorsäure u. s. w. hinter der Wirkung des Aluminiumoxydes wesentlich zurückstanden. Genauere Untersuchungen über den Verbrauch an Energie und die zweckmässigste Höhe des Aluminiumoxydzuschlages konnten bei den verhältnismässig kleinen Kraftquellen des provisorischen Laboratoriums nicht zu Ende geführt werden; sie werden in dem neuen Laboratorium fortgesetzt werden.

6. Lugner. — Verarbeitung von Titaneisenstein. Schwedische und norwegische Titaneisensteine enthalten selten mehr als 15% *Ti* neben ungefähr der dreifachen Menge Eisen, würden demnach unter der Voraussetzung direkter Verschmelzbarkeit auf eine Legierung, bezw. auf ein Titanid, höchstens ein 33% Titan haltendes Produkt liefern können. Versuche, Titan von Eisen zu scheiden, bei denen das Erz mit unzureichenden Mengen Reduktionsmittel verschmolzen wurde, also fraktionierte Reduktion, ergaben einerseits ein nahezu titanfreies Eisen, anderseits eine Schlacke, in welcher das Verhältnis von Eisen zu Titan sich auf 1:8 verschoben hatte.

1) **3**, 393 (1897).

7. Borchers. — Die Herstellung von kohlenstofffreiem Chrom im elektrischen Ofen. Die Versuche von Goldschmidt haben gezeigt, dass bei Verwendung von Aluminium als Reduktionsmittel für Chromoxyd ein so gut wie kohlenstofffreies Chrom in geschmolzenem Zustande erhalten wird. Wie Borchers in der zweiten Auflage seiner Elektrometallurgie zeigt, lässt sich Aluminiumoxyd äusserst leicht im elektrischen Ofen reduzieren. Dasselbe gilt ja auch für das Chromoxyd; jedoch lässt sich bei der Reduktion dieser Oxyde für sich keines der darin enthaltenen Metalle frei von Kohlenstoff erhalten. Im ersteren Falle entsteht Aluminiumcarbid, im letzteren Falle eine Legierung von Chrom mit Chromcarbid, welches sich nur mit grossem Energieaufwande durch überschüssiges Chromoxyd, bezw. Calciumchromit nach Moissan entkohlen lässt. Schichtet man jedoch über eine Mischung von Aluminiumoxyd mit der erforderlichen Reduktionskohle eine dem Aluminiumoxyd äquivalente Menge Chromoxyd und erhitzt die untere Schicht elektrisch auf die Reduktionstemperatur des Aluminiumoxydes, so wird zunächst eine Reduktion des Aluminiumoxydes zu Metall, welches sich in die obere Schicht hineinverflüchtigt, neben geringen Mengen Aluminiumcarbid entstehen, sobald aber das Chromoxyd eine bestimmte, schwer genau messbare Temperatur erreicht hat, wird es nun durch das darin verdichtete Aluminium und das darunter liegende Aluminiumcarbid unter lebhafter Wärme-Entwicklung reduziert, wobei geschmolzenes Chrom entsteht. Die in dem provisorischen Laboratorium vorhandenen Energiequellen (grösste Dynamo 12 PS.) reichten nicht aus, um den Prozess längere Zeit in der Weise durchzuführen, dass nun nach erfolgter Umsetzung des Aluminium- und Chromoxydes in Chrom und Aluminiumoxyd wieder Kohle zur Reduktion des Aluminiumoxydes, dann wieder Chromoxyd und so fort nachgesetzt werden konnten. Diese Versuche sollen mit den grösseren Energiequellen des neuen Laboratoriums fortgesetzt werden. Die bisher vorgenommenen Vorversuche berechtigen jedoch zu der Annahme, dass man auf diesem Wege zum kohlenstofffreien Chrom kommen kann.

8. Stockem. — Gewinnung der Cerit-Metalle. Borchers hat schon auf Grund seiner im Jahre 1888 ausgeführten Versuche in der zweiten Auflage seiner Elektrometallurgie darauf hingewiesen, dass sich das Cer während der Elektrolyse seiner geschmolzenen Chloride bei mässigen Temperaturen pulverförmig, bei höheren Temperaturen in geschmolzenem Zustande abscheiden lässt. Hierbei wurde derselbe Apparat benutzt, wie er sich für die elektrolytische Magnesiumgewinnung bewährt hatte. Das darin abgeschiedene Metall war allerdings nie eisenfrei. Stockems Versuche hatten den Zweck, die Bedingungen für die Herstellung grösserer Mengen reineren Cers, oder zunächst wenigstens einer Legierung der Ceritmetalle zu ermitteln; denn ein Gemisch der Oxyde des Cers, Lanthans, Praseodyms, Neodyms fällt in beträchtlichen Mengen bei der Fabrikation der zur Herstellung der Gasglühlichtkörper dienenden Salze ab, und es harrte dieses Abfallprodukt noch immer einer zweckmässigen Verwertung. Stockem hat nicht nur, wie früher, unter Benutzung von aussen geheizter Apparate, sondern auch aus elektrisch geschmolzenen Salzen und Oxyden die Abscheidung dieser Metalle versucht. Uebereinstimmend bestätigten alle diese Versuche, dass das Metall sich am besten aus den geschmolzenen, wasserfreien Chloriden abscheiden lässt; und zwar ohne jede Schwierigkeit in pulverförmigem Zustande, bei ausreichender Temperatur der Schmelze, bezw. der Kathode selbst auch in geschmolzenem Zustande. Als Apparat diente hierzu der für die Aluminium-Elektrolyse von Borchers vorgeschlagene Apparat, in welchem der grosse Kathodenblock durch einen in eine feine Spitze auslaufenden Eisenstab ersetzt wurde. Ein neuerer Apparat enthält eine besonders geheizte Kathode. Für die Elektrolyse mit äusserer Zufuhr der Schmelzwärme erwiesen sich statt der nahezu cylindrischen Schmelztiegel, wie sie bei der Carnallit-Elektrolyse benutzt werden, konische Tiegel zweckmässiger, da bei dieser Apparatform eine im Verhältnis zur Kathode grössere Anode, wie bei der cylindrischen Form benutzt werden kann, wodurch die Kathoden-Stromdichte verringert wird. Eine Kühlung des oberen, aus der Feuerung hervorragenden Randes des Schmelztiegels verringert die Gefahren der Aufnahme von Eisen.

Die Elektrolyse der Oxyde, auch unter Benutzung von Fluoriden als Lösungsmittel er-

gab insofern ungünstige Resultate, als die Abscheidung geschmolzenen Metalles hier schwieriger zu erreichen war als bei der Benutzung der Chloride. Während man aus der Chloridschmelze auch das pulverförmig abgeschiedene Metall noch durch schnelles Auflösen der fein pulverisierten Schmelze in heissem Wasser und Verdrängen der dem zurückbleibenden Metallpulver noch anhängenden Wasserreste durch Alkohol gewinnen kann, ist dies bei der Verwendung der unlöslichen Oxyde und Fluoride nicht möglich.

Besseren Erfolg hatte der Reduktionsversuch der Oxyde. Allerdings ergiebt die Reduktion der Oxyde kein reines Metall, sondern ein Metallcarbid. Selbst bei unzureichenden Mengen von Reduktionskohle, also bei grossem Oxydüberschuss, bildet sich nie Metall, sondern trotz der Gegenwart selbst grosser Mengen von Oxyd stets Carbid, welches sich augenscheinlich mit den Oxyden in bestimmten Verhältnissen legiert. (Neuerdings ist in dem Laboratorium von Moissan nachgewiesen worden, dass das braune Carbid, welches man stets und leicht erhält, wenn man ein Ceroxyd-Kohlegemisch mit einem Ueberschuss des Oxydes erhitzt, ein Ceroxydcarbid der Formel $CeC_2 \, 2\,CeO_2$ ist.)

Die Aufnahme von Kohlenstoff durch das Cer kann verhindert werden, wenn man dem Ceroxyde andere Metalloxyde, z. B. Kupferoxyd zuschlägt. Es wurden auf diese Weise Legierungen mit über 10% Cer erhalten, welche kohlenstofffrei waren. Bei Verwendung grösserer Mengen Ceroxyd, als der Herstellung von Legierungen dieser Zusammensetzungen entsprachen, wurde neben der Legierung Cercarbid als Schlacke erhalten.

Bei Reduktionsversuchen mit Aluminium nach Art des Goldschmidt-Verfahrens konnte Cer nicht erhalten werden. Der Wärmeüberschuss einer etwa möglichen Reaktion ist nicht gross genug, um die Umsetzung erfolgreich durchzuführen. Auch in diesem Falle wurden bessere Resultate bei Zusatz von anderen Metalloxyden erhalten. So entstand aus einem Gemisch von Ceroxyd, Kupferoxyd und überschüssigem Aluminium eine sehr harte Legierung von Kupfer, Cer und Aluminium.

9. Borchers und Mögenburg. — Die Brennstofffrage bei der Erzeugung höherer Temperaturen mittels sauerstoffreicher Gasgemische. Die Versuche, von denen dieser Abschnitt handelt, sind als Vorversuche zur elektrizitätslosen Carbiderzeugung anzusehen, behandeln auch die Darstellung desselben im Sauerstoffkohlenofen in kleinem Maassstabe. Es ist darüber bereits in dem Referat **8**, 349 dieser Zeitschrift berichtet worden.

III. Verwertung der anodischen Arbeit während der elektrochemischen Metallfällung an der Kathode.

10. Rontschewsky. — Elektrolyse von Zinklösungen unter Gewinnung von Nebenprodukten. Ueber diese Arbeit ist diese Zeitschrift **7**, 1 bereits ausführlich berichtet. Am vorteilhaftesten gestaltet sich die Erniedrigung der anodischen Polarisation durch Bildung von Bleisuperoxyd und Chromgelb. Für die Verwertung des Bleisuperoxyds ist ebenfalls ein Weg gefunden von

11. Borchers und Dorsemagen. — Die Verwertung elektrolytisch gewonnenen Bleisuperoxydes. Abgesehen von den Fabrikanten von Zündstoffen sind die grösseren Konsumenten von Bleisuperoxyd, welche dieses Produkt ausschliesslich als Sauerstoffüberträger benutzen, wohl alle darauf eingerichtet, die nach Abgabe des Sauerstoffes verbleibenden niedrigeren Oxydationsstufen, bezw. Salze des Bleies wieder zu Bleisuperoxyd zu regenerieren, so dass ihnen der Bleiwert dieses Sauerstoffüberträgers erhalten bleibt. Ein Fabrikat jedoch, in welchem nicht nur der Bleiwert, sondern auch der Sauerstoffwert des Bleisuperoxydes zur Geltung kommen würde, ist die Herstellung von Mennige, Bleiorange und anderen Bleifarben. Die Mennnige ist ja bekanntlich als Vereinigungsprodukt des basischen Bleioxydes mit dem sauren Bleisuperoxyd zu betrachten. Ihre Synthese, entsprechend dem Vorgange

$$2\,PbO + PbO_2 = Pb_3O_4,$$

ist bekannt. Es gelang nicht, nach den Angaben chemischer Handbücher, nach welchen Glätte und Bleisuperoxyd durch Erhitzen eines nach vorstehender Formel zusammengesetzten Gemisches auf 450° entstehen soll, Mennige zu erhalten. Es entstehen bei diesen Temperaturen missfarbige, also technisch unbrauchbare Produkte. Allerdings ist ja auch durch die Be-

triebserfahrungen des Flammofenprozesses bekannt, dass sich besonders während der langsamen Abkühlung des auf dunkle Rotglut gebrachten Oxydationsproduktes des Bleies die am schönsten gefärbte Mennige bildet. Versuche von Dorsemagen ergaben denn auch, dass die Bildungstemperatur der Mennige aus Bleiglätte und Bleisuperoxyd wesentlich niedriger als oben angegeben, nämlich bei etwa 250° liegt. Aus einer durch nasses Vermahlen hergestellten innigen Mischung von Bleioxyd mit Bleisuperoxyd mit geringem Ueberschuss an Bleioxyd gegenüber dem aus obiger Formel sich ergebenden Mischungsverhältnisse wurde ohne Schwierigkeit sehr schön rot gefärbte Mennige erhalten. Diese Temperatur ist ohne Zweifel die höchste Grenze für die Glättebildung; denn bei längerem Erhitzen grösserer, in Rohre eingeschlossener Mengen von Glätte-Bleisuperoxydmischungen zeigten sich an den Gefässwandungen (Glas) schon Entfärbungserscheinungen der anfangs schön geröteten äusseren Schichten.

12. Borchers und Günther. — Die Verarbeitung kupfer- und nickelhaltiger Erze und Hüttenprodukte. Wenn es bei der Verarbeitung kupfer- und nickelenthaltender Erze und Hüttenprodukte darauf ankommt, die Metalle nicht als eine Legierung, sondern ein jedes für sich auszubringen, so wird der Betrieb ein ziemlich umständlicher. Selbst der englische und amerikanische „Tops- and Bottoms"-Schmelzprozess, in welchem durch reduzierendes Verschmelzen des

Uebersicht über den modernen amerikanischen Nickelraffinationsprozess.

(Rohstein, Natriumsulfat und Koks.)
↓
Das „Tops and Bottoms" Schmelzen.

| Tops | (Mit viel Cu und Fe, und wenig Ni.)
↓
Das Tops-Schmelzen. (Verwitterte Tops, etwas Rohstein und Koks.)
- | Tops | (Subsulfide des Cu und Na.)
  ↓
  Die Laugerei.
  - | Schwefelkupfer | (Enthält fast alles Au u. Ag, ursprünglich im Rohstein u. nur Spuren von Ni u. Pt.)
    ↓
    Das Reduktionsschmelzen.
    ↓
    | Kupferanoden |
    ↓
    Die elektrolytische Kupferraffination.
    - | Reinkupfer | ↓ Markt.
    - | Silber-Goldschlamm | ↓ Die Treibarbeit u. Scheidung.
      - | Feingold | ↓ Markt.
      - | Feinsilber | ↓ Markt.
  - | Sulfidlösung | (Enthält Schwefelnatrium, Natronhyposulfit, Karbonat u. dergl. mehr.)
    ↓
    Abdampfung.
    ↓
    | Natronsalze |
- | Bottoms | (→ zum Bottoms-Schmelzen)

| Bottoms | (Viel Ni enthaltend und wenig Cu u. Fe.)
↓
Das Bottoms-Schmelzen. (Bottoms, Saltcake u. Koks.)
- | Tops | (→ zum Tops-Schmelzen)
- | Bottoms | (Hauptsächlich Nickelsulfid.)
  ↓
  Röstung mit Salz u. Laugerei.
  - | Salzlösung | (Enthält Cu, Pt, Pd und etwas Ag u. Rh.)
    ↓
    Fällungsprozess.
    - | Kupferlösung | (Z. T. auf heisse Tops aufgegeben, z. T. mit Eisen gefällt.)
      ↓
      | Cementkupfer | (Enthält 80% Cu.)
      ↓
      Kupferofenzuschlag
    - | Platinschlamm | (Enthält beinahe 60% Pt, 40% Pd, neben wenig Ag und Rh.)
      ↓
      Verarbeitung auf Platinmetalle
  - | Nickeloxydul | (Enthält ein wenig S, Cu, Fe, SiO_2 u. Pt.)
    ↓
    Das Reduktionsschmelzen.
    ↓
    | Nickelanoden | (95—96% Ni, 0,5—0,6% Cu, 0,75% Fe, 0,25% Si, 0,45% C, 3% S und 0,5 g Pt per Tonne.)
    ↓
    Die elektrolytische Nickelraffination.
    - | Reinnickel | ↓ Markt.
    - | Anodenschlamm | (Enthält Pt.) z. T. (→ zu den Nickelanoden)

Nickel-Kupfer-Rohsteines mit Natriumsulfat die Bildung eines spezifisch leichten Natrium-Kupfer-Eisensteines und eines spezifisch schweren Nickelsulfides, und danach eine mechanische Trennung des Kupfers vom Nickel erreicht wird, zeigt noch ein recht mannigfaltiges Bild. Die Uebersicht über den Prozess ist auf voriger Seite noch einmal wiedergegeben, damit der Leser die von Borchers und Günther vorgeschlagenen Abänderungen besser übersehen kann.

Wesentlich einfacher gestaltet sich der Betrieb, wenn kupferfreie Erze vorliegen, oder wenn bei der Verarbeitung kupferhaltigen Materials das Erschmelzen einer Kupfer-Nickel-Legierung den Abschluss bildet. Bis zum Rohsteinschmelzen ist die Arbeit in beiden Fällen die gleiche; von hier ab gestaltet sich der Betrieb wie folgt:

Rohstein:
oxydierendes Rösten

Schweflige Säure, auf Schwefelsäure zu verarbeiten.	Röstrückstand, wird reduzierend verschmolzen:

Konzentrationsstein wird totgeröstet	Nickelhaltige Schlacke zurück zum Rohsteinschmelzen

Schweflige Säure	Röstrückstand, enthält NiO, bei Cu-haltigen Erzen auch CuO,

reduzierend geröstet oder verschmolzen, liefert entweder

Nickel oder Nickel-Kupfer.

Diese Arbeitsweise besitzt so offenbare Vorzüge, dass sie schon längst für alle kupferhaltigen Nickelerze eingeschlagen worden wäre, wenn nicht die Scheidung von Kupfer und Nickel aus der von solchen Erzen erfolgenden Legierung nach den bisherigen Erfahrungen wenig aussichtsvoll erschienen wäre. Und doch bedurfte es nur der zweckentsprechenden Anwendung längst ausgesprochener Vorschläge und einiger zu anderen Zwecken bereits erprobter Arbeitsbedingungen, um anstandslos zum Ziele zu gelangen. Das Verfahren gestattet sogar die Verwendung eines viel unreineren Metalles, als es bei obigem Hüttenbetriebe erschmolzen wird, so dass sich die Konzentrationsarbeiten vielleicht noch vereinfachen lassen. Unter Verwertung der von den Verfassern ermittelten Arbeitsbedingungen wird man nach Erschmelzen eines Roh-Nickel-Kupfers in Zukunft folgenden Weg einzuschlagen haben:

Nickel-Kupfer,
elektrolysiert in saurer Kupfersulfatlauge nach Andrées D. R.-P. Nr. 6048 (aufrecht zu erhaltender Kupfergehalt mindestens 1 %) liefert:

Elektrolytkupfer verkäuflich	Anodenschlamm, Cu_2S, Cu_2O, eventuell auch Edelmetalle enthaltend, nach bekannten Methoden zu verarbeiten	Nickelsulfatlösung (Eisen, eventuell auch kobalthaltig), Kobalt und geringe Eisenmengen nach bekannten Methoden fällen; bei grösseren Eisenmengen: Krystallisation nach Borchers (Jahrbuch der Elektrochemie **4**, 305), dann Elektrolyse, heiss, mit Blei und anderen Metallen in Alkalisalzlösungen, deren Anion mit Anodenmetall lösliche Salze bildet,

Kathode: Elektrolytnickel	Anode: Metallsalze, auf Metallfarben: Bleiweiss, Chromgelb u. a. zu verarbeiten (nach Günther).

Nähere Einzelheiten werden in einer von Günther in nächster Zeit zu veröffentlichenden Arbeit, auch in der dritten Auflage von Borchers' Elektrometallurgie, welche noch in diesem Jahre erscheinen wird, bekannt gegeben werden.

Aus dem elektrotechnischen und dem organischen Institut sind die von dort aus veröffentlichten Arbeiten zusammengestellt. Wir geben sie so weit wieder, wie sie für die Elektrochemie von Bedeutung sind.

C. Brüggemann, Ueber die Verhältnisse der Gasbildung beim Laden von Akkumulatoren (Elektrotechnische Zeitschrift **14**, 341 [1893]).

C. Brüggemann, Beschreibung einer neuen handlichen Form eines Wasserstoffvoltameters (Zeitschrift für Instrumentenkunde **13**, 417 [1893]).

C. Brüggemann, Messungen an Gülcherschen Thermosäulen (Elektrotechnische Zeitschrift **15**, 649 [1894]).

O. Grotian, Einfache Methode, ein Voltameter zu graduieren (Wied. Ann. **31**, 624 [1887]).

O. Grotian, Ein neuer Messapparat für die verbrauchte Strommenge (Centralblatt f. Elektr. **12**, 276 [1889]).

O. Grotian, Ueber eine einfache Form des Daniellschen Normalelementes und dessen elektromotorische Kraft (Elektrotechnische Zeitschrift **19**, 561 [1898]).

F. J. Wershofen, Das elektrische Leitvermögen von Kadmiumsalzen bei starker Verdünnung der Lösungen und bei grossen Temperaturunterschieden (Zeitschrift für physikalische Chemie **5**, 481 [1890]).

Die ausserordentlich reichhaltige Ausstellung der Fachschulen des Bezirkes giebt ein vortreffliches Bild der geistigen Regsamkeit daselbst. Von sämtlichen Anstalten sind Schülerzeichnungen, Entwürfe, Modelle, Lehrpläne, Lehrmittel, Einrichtungspläne, Ansichten und Photographieen, statistische Darstellungen, Werkstattarbeiten für Metallindustrie, Pflanzen- und Tierpräparate u. s. w. ausgestellt. Es sind dies die Kunstgewerbeschule zu Düsseldorf, Kunstgewerbe- und Handwerkerschule zu Köln, Baugewerkschule zu Köln, Vereinigte Maschinenbauschulen zu Köln, Gewerbliche Tagesschule zu Aachen, Gewerbliche Zeichen- und Kunstgewerbeschule zu Aachen, Handwerker- und Kunstgewerbeschule zu Elberfeld, Kunstgewerbeschule des mitteldeutschen Kunstgewerbevereins zu Frankfurt a. M., Königliche Baugewerkschule zu Barmen-Elberfeld, Königliche Baugewerkschule zu Idstein im Taunus, Königliche Baugewerkschule zu Höxter i. W., Königliche Baugewerkschule mit Tiefbau-Abteilung zu Münster, Königliche Vereinigte Maschinenbauschulen zu Elberfeld-Barmen, Königliche Vereinigte Maschinenbauschulen zu Dortmund, Königliche höhere Maschinenbauschule zu Hagen i. W., Königliche Maschinenbau- und Hüttenschule zu Duisburg, Königliche Fachschule für Stahlwaren- und Kleineisenindustrie des Bergischen Landes zu Remscheid, Königliche Fachschule für Metallindustrie zu Iserlohn, Höhere Fachschule für Textilindustrie zu Aachen, Webeschule zu Krefeld, Färberei- und Appreturschule zu Krefeld, Höhere Fachschule für Textilindustrie zu Barmen, Höhere Fachschule für Textilindustrie zu M.-Gladbach, Bandwirkerschule zu Ronsdorf, Handwerkskammer zu Düsseldorf, Industrie- und Fortbildungsschule für Frauen und Mädchen zu Rheydt u. a.

Besonders aufgefallen sind mir einige vorzüglich ausgeführte Modelle, z. B. das eines Hochofens, welches vollkommen auseinander genommen werden kann, einer Turbine, eines Martinofens u. s. w. In derselben Abteilung finden sich Vorlesungsgalvanometer, nach bekannten Grundsätzen gebaut, und andere elektrische und nicht elektrische Vorlesungsapparate.

(Fortsetzung folgt.)

LITTERATURÜBERSICHT.

(B. f.) = Besprechung folgt.

Wissenschaftliche Elektrochemie.

Zeitschr. f. phys. Chem. **41**, 385—398. J. J. van Laar. Ueber die Asymmetrie der Elektrokapillare. (B. f.)

ib. **41**, 399—406. F. Haber. Eine Bemerkung über die Amalgampotentiale und über die Einatomigkeit in Quecksilber gelöster Metalle. (B. f.)

ib. **41**, 427—457. W. Fleming. Ueber die Gerinnungsgeschwindigkeit kolloïdaler Kieselsäure.

ib. **41**, 407—426. C. Kullgren. Studien über die Inversion.

ib. **41**, 458—482. Ch. J. J. Fox. Ueber die Löslichkeit des Schwefeldioxyds in wässerigen Salzlösungen und seine Wechselwirkungen mit den Salzen.

ib. **41**, 482—497. W. Müller. Ueber die Zersetzungsgeschwindigkeit der Brombernsteinsäure in wässeriger Lösung. I. Der Reaktionsverlauf bei 50°.

Phys. Review **14**, 38—56. A. de Forest Palmer. Ueber die Dielektrizitätskonstante verdünnter elektrolytischer Lösungen. Zeitschr. f. phys. Chemie **41**, 501. (B. f.)

ib. **14**, 17—37. C. H. Ayres. Messung des inneren Widerstandes galvanischer Zellen. Verf. hat den Befund von Haagn (diese Zeitschrift **3**, 421, 470) bestätigt, dass der innere Widerstand der Zellen von der Stärke des durch die Zelle fliessenden Stromes abhängig ist. Die Messmethode ist die Kohlrauschsche, unter Benutzung zweier Kondensatoren vor dem bekannten und dem gesuchten Widerstand, und ist derart, dass der Widerstand bei offenem und geschlossenem Stromkreis bestimmt werden kann. Verf. bespricht eingehend die Theorie seiner Brücke. Nach Zeitschr. f. phys. Chemie **41**, 501.

Journ. russ. phys. chem. Ges. **34**, 466—472. W. Plotnikow. Ueber das Leitvermögen von Lösungen mit Aethylbromid als Lösungsmittel. (B. f.)

Phil. Mag. (6) **4**, 207—214. Harold A. Wilson. Gesetze der Elektrolyse von Alkalisalzdämpfen. Centralbl. 1902 (2), 618.

Pflügers Arch. **91**, 248—264. J. Loeb. Ist die Wirkung der Ionen eine Funktion ihrer elektrischen Ladung? Centralbl. 1902 (2), 622.

Gaz. chim. **32** (1), 537—572. A. Coppadoro. Ueber die Affinitätsgrösse von halogenierten Oxybenzoësäuren im Verhältnis zu ihrer Konstitution. Centralbl. 1902 (2), 638.

Ber. d. mathem.-phys. Klasse d. königl. bayer. Akad. d. Wissensch. **32**, 113—151. K. T. Fischer und H. Alt. Siedepunkt, Gefrierpunkt und Dampfspannung des reinen Stickstoffes bei niederen Drucken.

Zeitschr. f. angew. Chemie **15**, 858—864. F. Riedel. Die Theorie des Bleikammerprozesses.

Chemische Industrie **25**, 377—384. Borns. Die Elektrochemie im Jahre 1901. (Schluss.) Behandelt die Metalle, die Chloralkali-Industrie, Nebenprodukte derselben, Chromverbindung, Ozon und organische Verbindungen.

Journ. amer. chem. Soc. **24**, 661—667. L. W. Mac Cay. The interaction of sulphuretted hydrogen and arsénic acid. (B. f.)

Electrician **49**, 762—765. J. C. Bose. On electromotive wave accompanying mechanical disturbance in metals in contact with electrolyte. Fortsetzung angekündigt. (B. f.)

Génie civil. **41**, 286—288. L. Guillet. Fours à chauffage électrique pour laboratoires. Verf. beschreibt verschiedene Oefen, so eine Anlage in dem Laboratorium von Dion in Bouton, den Ofen von Heraeus, denjenigen von Holborn u. s. w. H. D.

L'Électricien **23**, 132—133. A. Leduc. Sur l'équivalent électrochimique. Aus den Comptes rendus.

Eclair. électrique **32**, 242—247. H. Armagnat. Appareils à mesures. Verf. bespricht das Normalelement von Tinsley, thermische Wattmeter von Bauch, Apparate nach Kelvin, Registratoren von Montgomery-Wadell, und ein Faradmesser von Willyoung. Letzteres, wie ein Rheostat mit zwei Kurbeln in einen Kasten gebaut, soll zur schnellen Messung von Kapazitäten dienen. Da aber der Kapazitätenkasten, wie der Verf. hervorhebt, doch wohl recht unsichere Messungen zulässt, so mag von einer Beschreibung hier abgesehen werden. Zwei Zweige der Wheatstoneschen Brücke werden von zwei Widerstandssätzen, die beiden anderen von einer Normalkapazität und der zu messenden gebildet. Ein Telephon soll als Nullinstrument dienen. Der Strom wird von einem Induktorium geliefert. H. D.

Technische Elektrochemie.

Eclair. électr. **32**, 229—231. J. Reyval. Concours d'accumulateurs électriques de la Marine nationale.

Berg- u. Hüttenm. Zeitg. **61**, 421—422. Frankreichs Produktion, Ein- und Ausfuhr und Verbrauch an Metallen ausser Eisen im Jahre 1900. Die Produktion betrug:

Feingold .	203 kg	699000 Frcs.
Feinsilber	85646 „	8564000 „
Blei . .	15210 Tonnen	6266000 „
Zink . .	36305 „	17848400 „
Kupfer .	6446 „	11828000 „
Nickel .	1700 „	5100000 „
Aluminium	1026 „	2628000 „
Antimon .	1573 „	1230400 „
		etwa 54000000 Frcs.

Es bestanden zusammen 22 Metallhütten, die 320000 Tonnen Brennstoff (Kohle) verbrauchten und 3600 Arbeiter beschäftigten. Silber: Die einheimischen Gruben förderten (in Form silberhaltiger Erze und Bleiglanz) 14100 kg. Gold: Aus ausländischen Erzen 158 Tonnen. Blei: 16600 Tonnen einheimische silberhaltige Erze und 16900 Tonnen eingeführter Bleiglanz. Zink: Aus französischen Gruben 67000 Tonnen Erz mit 36300 Tonnen Zink. Die meisten Erze wurden ausgeführt, doch wurden mehr (87000 Tonnen) in Frankreich verarbeitet, das übrige entstammt der Einfuhr (63000 Tonnen). Kupfer: Sehr wenig inländische Erze. Nickel: Erze aus Neukaledonien. Aluminium: Einheimische Bauxite und grönländischer Kryolith. Antimon: Von den 1600 Tonnen waren 600 Tonnen Regulus und 1000 Tonnen Oxyd oder Sulfid. Die 8000 Tonnen Erz, die dazu ge-

braucht wurden, stammen aus Frankreich. — Der Verbrauch an Metallen betrug (in Klammer stehen die von Frankreich selbst produzierten Mengen in Prozenten):

Blei . .	85800 (18 %)	Nickel . .	1550 (110 %)
Zink . .	58000 (60 %)	Antimon .	1200 (133 %)
Kupfer .	51500 (12 %)	Aluminium .	710 (145 %)
Zinn . .	6500 0 %	Quecksilber	153 0 %

H. D.

ib. **61**, 432—433. F. Krull. Elektrochemische Unternehmungen in den Vereinigten Staaten von Nordamerika. Nach dem Vortrag von Chandler vor d. Soc. of chem. Ind.

Engin. and chin. Journ. **74**, 215. Mineral production of the United States in 1901.

ib. **74**, 215. Electric furnace products and their possible value. Kurze Bemerkung über die Aussichten des CaC_2 und der Silicide. Dem CaC_2 wird eine Zukunft als chemisches Agens prophezeit, z. B. für Feuchtigkeitsentziehung. Die Silicide werden in der Eisenindustrie wegen ihrer Wirkung auf Schwefel und Phosphor von Bedeutung werden. (Aus der Verhandl. der Amer. Inst. of Electric. Engineers.)

H. D.

ib. **74**, 217. Magnetic separation of Zinkblende at Denver, Col. Die Colorado Zink Co. in Denver hat die Scheidung von Zinkerzen nach dem Wetherill-Verfahren jetzt ebenfalls aufgenommen, da es sich bei dem Brocken-Hill-Erze ja bewährt hatte. Die beiden, mit drei Magneten ausgestatteten Erzscheidemaschinen ergaben ein Blendeprodukt mit 50 % *Zn*, 10 bis 12 % *Fe* und 1 % *Pb*, sowie ein Pyritprodukt, mit etwas *Pb* und 5 bis 6 % *Zn*. Die dortige Zinkmühle bewältigt 40 bis 45 Tonnen Roherze pro Tag.

H. D.

Electrician **49**, 716—718. A. Philip. The financial bases and design of electric metal refineries. (Fortsetzung angekündigt.)

ib. **49**, 744—745. Cesare Pio. Notes on Calcium-carbide manufacture in Italy. Die Carbidindustrie in Italien steigt enorm. Seit den Erfolgen der Fabrik von Pont Saint Martin bei Ivera, welche 1896 gegründet wurde, wurden überall Oefen aufgestellt, wo Wasserkraft ist. 1897 baute die Società Italiana dei Forni elettrici in Rom ein Werk bei Narny, etwas später richtete die Societá Italiana del Carburo di Calcio mit 3 Mill. Frcs. Kapital eine 3000pferdige Anlage bei den Marmorafällen ein. Im August desselben Jahres gründete sich eine Gesellschaft in Turin, und stellt Oefen in S. Marcello d'Aosta auf, die durch das Wasser der Dora Baltea versorgt werden. Gemäss der Produktionserhöhung wächst der Verbrauch an Acetylen enorm, besonders seit die Acetonlösung, die nicht explosiv ist, für den Transport benutzt wird. Besonders stark ist der Verbrauch von CaC_2 durch kleine Werke, die Kraftmaschinen damit treiben. R. Menuno hat in einer jüngeren Veröffentlichung die Bedingungen zusammengestellt, unter denen in Italien die Carbidfabrikation lohnend ist. Der Preis der Anlage (pro Pferdekraft soll nicht mehr als 500 Frcs. alles in allem kosten. Der Produktionspreis darf 120 Frcs. pro Tonne nicht überschreiten, die allgemeinen Ausgaben mitgerechnet. Das Kapital muss in 10 Jahren amortisiert werden, was etwa einem Aufschlag von 40 Frcs. pro Tonne entspricht. Der Carbid soll loco Fabrik nicht mehr als 250 Frcs. pro Tonne kosten, so dass die Konsumenten es für 300 Frcs. haben. Mindestens 6 % Dividende müssen dabei herauskommen. Wenn auch diese Bedingungen in den meisten italienischen Werken noch nicht erfüllt sind, wird es doch nicht schwer sein, sie zu erfüllen angesichts der billigen Wasserkräfte, die Italien zur Verfügung stehen. H. D.

L'Électricien **23**, 122—124. A. Delasalle. Sur l'entretien des accumulateurs électriques employés pour la traction.

ib. **23**, 133—136. A. L. Marsh. La possibilité d'établir une batterie d'accumulateurs légère. Nach Electric. World and Engineer.

PATENTNACHRICHTEN

für die elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Anmeldungen.

(Text und Abbildungen dieser Anmeldungen können im Patentamte eingesehen werden. Bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Datum der Auslage ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig. Auszüge aus diesen Anmeldungen können von den Abonnenten dieser Zeitschrift durch Vermittlung der Verlagsbuchhandlung bezogen werden.)

Am 7. August 1902:

Langhans, Berlin, Verfahren zur Herstellung eines Thorstrumpfes. Zusatz zu Patent Nr. 120312. L. 16743 vom 2. 5. 02. Kl. 4f.

Société anonyme des anciens établissements Parvillée Frères et Co., Paris, Elektrischer Lötkolben, dessen Heizkörper aus einem Gemisch von Leitern erster und zweiter Klasse hergestellt ist. S. 14639 vom 23. 2. 01. Kl. 21h.

Loos und Ottermann & Co., Wien, Verfahren zur Herstellung eines Gases aus Müll und dergl. mit geringerem Kohlenoxydgehalt als Wassergas. L. 157[illegible] vom 6. 7. 01. Kl. 26a.

Siemens & Halske, A.-G., Berlin, Verfahren zur Herstellung von metallisch reinem Thorium oder Yttrium oder Legierungen dieser Metalle. S. 142[illegible] vom 19. 11. 00. Kl. 40a.

Am 11. August 1902:

Clemang, Luxemburg, Verfahren zum Reinigen von Gasen. C. 10101 vom 21. 8. 01. Kl. 12e.

Böhringer & Söhne, Waldhof bei Mannheim, Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Hydroxylamin. Zusatz zur Ameldung B. 29706. B. 31097 vom 24. 2. 02. Kl. 12k.

Keller, Paris, Verfahren zur Herstellung von Siliciumeisen mit hohem Siliciumgehalt im elektrischen Ofen. K. 21687 vom 29. 7. 01. Kl. 18b.

Gebr. Siemens & Co., Charlottenburg, Verfahren zur Beseitigung der durch elektrische Entladungen oder

durch den elektrischen Lichtbogen erzeugten schädlichen Dämpfe. Zusatz zur Anmeldung S. 15966. S. 16238 vom 27. 3. 02. Kl. 21 f.

Am 14. August 1902:

Aluminiumwarenfabrik Ambos, G. m. b. H., Dresden, Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Rohren, Stangen und dergl. mit einem Mantel aus Aluminium oder ähnlichem Metall. A. 8685 vom 10. 2. 02. Kl. 7 b.

Verein chem. Fabriken in Mannheim, Mannheim, Mechanischer Kalcinierofen, bezw. Sulfatofen. V. 4329 vom 11. 8. 00. Kl. 12 b.

Marckwald, Charlottenburg, Verfahren zur Trennung von flüssigen, eutektischen Gemischen. M. 19475 vom 27. 3. 01. Kl. 12 d.

Chemische Fabrik Innerste Thal, Langelsheim a. H., Verfahren zur Gewinnung von Zinksulfid aus zink- und baryumhaltigen Kupferschlacken. C. 10573 vom 3. 3. 02. Kl. 40 a.

Küppers, Aachen, Blei-, Antimon-, Zinnlot und Verfahren zur Herstellung desselben. K. 20398 vom 18. 11. 00. Kl. 49 f.

Am 18. August 1902:

Schweizer Akkumulatorenwerke Tribelhorn, A.-G., Zürich, Verfahren zur Beschleunigung der Diffusion bei elektrischen Stromsammlern. Sch. 17241 vom 29. 4. 01. Kl. 21 b.

Erste elektrochemische Kunstanstalten, Storr und Stein, Berlin, Verfahren zur Herstellung von durch Auflöten eines Deckels luftdicht verschliessbaren Gefässen aus Glas, Porzellan oder anderen keramischen Massen. E. 8312 vom 1. 4. 02. Kl. 32 b.

Am 21. August 1902:

Koppers, Karnap bei Essen a. R., Vorrichtung zur Verarbeitung des Gaswassers auf Ammoniumsulfat. K. 22436 vom 12. 3. 01. Kl. 12 k.

Am 25. August 1902:

Langhans, Berlin, Verfahren zur Herstellung eines Thorstrumpfes. Zusatz zu Patent Nr. 120312. L. 16713 vom 25. 4. 02. Kl. 4 f.

Zacharias, Charlottenburg, und Ruhmer, Berlin, Lichtempfindliche Zelle. Z. 3373 vom 2. 10. 01. Kl. 21 g.

Am 28. August 1902:

Chemische Fabrik Grünau, Landshoff & Meyer, A.-G., Grünau bei Berlin, Verfahren zur Darstellung von Alkalinitriten. C. 10486 vom 23. 1. 02. Kl. 12 i.

Gesellschaft für flüssige Gase, Raoul Pictet & Co., Berlin, Verfahren und Vorrichtung zur Trennung der Bestandteile der atmosphärischen Luft nach vorgängiger Verflüssigung derselben. G. 14186 vom 5. 2. 00. Kl. 12 i.

Hoepfner, Berlin, Verfahren zur Darstellung von zur Ueberführung in Aetzalkalien und Alkalikarbonate geeigneten Alkalisulfiten. H. 24481 vom 16. 8. 00. Kl. 12 i.

Stark, Göttingen, Verfahren zur Bestimmung des Gasdruckes in Glühlampen. St. 7218 vom 30. 10. 01. Kl. 21 f.

Am 1. September 1902:

Gebr. Siemens & Co., Charlottenburg, Rauchfilter für Bogenlampen mit rauchbildenden Elektroden. S. 16082 vom 19. 2. 02. Kl. 21 f.

Am 8. September 1902:

Deutsche Steinzeugwarenfabrik für Kanalisation und Chemische Industrie, Friedrichsfeld, Verfahren zur Herstellung von Geräten der chemischen Industrie aus Korund. B. 27802 vom 8. 10. 00. Kl. 80 b.

Am 11. September 1902:

Schmidt-Altwegg, Frankfurt a. M., Verfahren zur Herstellung der wirksamen Masse von Sammlerelektroden. A. 8213 vom 8. 7. 01. Kl. 21 b.

Bley, Ilmenau i. Th., Galvanisches Doppelelement. B. 31147 vom 3. 3. 02. Kl. 21 b.

Chemische Fabrik Griesheim Elektron, Frankfurt a. M., Verfahren zur Darstellung von Alkalimetall. C. 10227 vom 22. 10. 01. Kl. 40 a.

Siemens & Halske, A.-G., Berlin, Verfahren der trockenen Sulfatisierung von Erzen, welche die Schwermetalle Eisen, Nickel, Kupfer, Silber als Schwefel- und Arsenverbindungen, die Leichtmetalle Magnesium, Aluminium und Alkalimetalle in oxydischen, kieselsauren oder kohlensauren Verbindungen enthalten. Zusatz zu Patent Nr. 130298. S. 15981 vom 27. 1. 02. Kl. 40 a.

Otto, Neuilly, Seine, Vorrichtung zur Reinigung von Wasser mittels Ozon. O. 3311 vom 15. 12. 99. Kl. 85 b.

Am 15. September 1902:

Moest, Höchst a. M., Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Alkoholen, bezw. Aldehyden oder Ketonen aus Salzen von Carbonsäuren. C. 9853 vom 11. 5. 01. Kl. 12 o.

Behrend, Frankfurt a. M., Doppelwandiges Schutzgehäuse aus nicht leitendem Stoff für Sammlerelektroden. B. 30818 vom 16. 1. 02. Kl 21 b.

Kronstein, Karlsruhe, Verfahren, um beliebige Gegenstände gegen die Einwirkung hoher Hitzegrade und gegen chemische Agentien widerstandsfähig zu machen. K. 20594 vom 3. 1. 01. Kl. 22 g.

Zsigmondy, Jena, Verfahren zur Herstellung von massivem Goldrubinglas aus barythaltigen Glassätzen. Z. 3511 vom 3. 3. 02. Kl. 32 b.

NEUE BÜCHER.

Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften, Nr. 125. **Untersuchungen über den Salpeter und den salpetrigen Luftgeist, das Brennen und das Atmen.** Von John Mayow. Herausgegeben von F. G. Donnan. Verlag von Engelmann, Leipzig. 56 Seiten. Preis 1 Mk.

Ref. muss bekennen, dass er bisher nicht gewusst hat, welch grossen Anteil John Mayow an der Erkennung des Chemismus der Verbrennung und der Atmung gehabt hat, oder gehabt haben würde, wenn nicht durch die Ungunst der Verhältnisse, mehr noch durch die Ungunst der damals in der chemischen Wissenschaft führenden Forscher (besonders ist hier merkwürdigerweise der grosse Chemiker Boyle zu nennen) seine Arbeiten unbeachtet geblieben wären. Unsere Leser dürfte es interessieren, etwas über Mayow zu hören, der sicher unter die „Grossen" gezählt zu werden verdient hat. Mayow hat nur kurze Zeit der Wissenschaft sich gewidmet. Geboren 1643 zu London, starb er 1679. Er studierte zuerst Rechtswissenschaften, dann Medizin. Seine Arbeiten sind in dem Werke Tractatus Quinque medico-physici niedergelegt. Die fünf Abhandlungen heissen: 1. De Sal-Nitro et Spiritu nitro-aëreo; 2. De Respiratione; 3. De Respiratione

foetus in utero et ovo; 4. De Motu musculari et Spiritibus animalibus; 5. De Rachitide. Seine wichtigsten, in diesen Schriften niedergelegten Entdeckungen sind physiologischer Natur. So erklärte er den Mechanismus des Atmens fast genau so, wie er heute erklärt wird, und erkannte dabei vollkommen die Natur der Verbrennung als eine Reaktion zwischen dem verbrennenden Stoff und einem Theil der Luft des „Spiritus nitro-aëreus". Auch die Verkalkung der Metalle führt er auf solche Reaktion mit demselben Bestandteil zurück. Bei der Verbrennung entstehe Wärme, die weiter nichts sei, als „eine Bewegung des Spiritus nitroaëreus". Das spätere Aufblühen der Phlogistontheorie beweist, dass er tauben Ohren gepredigt hat. — Es braucht wohl nicht betont zu werden, dass es äusserst interessant ist, seine Ideen und Gedanken, und die das Wesentliche treffenden Versuche kennen zu lernen, mit denen er seine Ideen bewiesen, leider damals vergebens bewiesen hat.

H. D.

Monatliche Preisnotierungen für Chemikalien, welche für die elektrochemische Industrie von Interesse sind.

Erklärung: H. — höchster Preis. N. = niedrigster Preis. D = aus deutschen Preislisten. — Anh. Bl.- u. S.-W. = Anhalter Blei- und Silberwerke, Silberhütte. — A. Therm.-Ges. Ess. = Allgemeine Thermit-Gesellschaft, Essen a. d. Ruhr. — Metallges. Frkf.-M. = Metallgesellschaft in Frankfurt a. M. — V.-S. Stassfurt = Verkaufssyndikat der Kaliwerke Stassfurt-Leopoldshall. — Antwerpen, Berlin, Eisleben, Hamburg, London und Manchester bedeuten Marktberichte aus den betreffenden Städten. — Die Chemikalien sind in vier Unterabteilungen alphabetisch geordnet. In der Abteilung „Anorganische Verbindungen" ist unter dem Anfangsbuchstaben des positiven Bestandteils zu suchen.

Nr.	Name der Chemikalien		1. bis 15. Juli Preise		16. bis 31. Juli Preise		1. bis 15 Aug. Preise		16. bis 31. Aug. Preise		Quelle der Preisangabe
			N.	H.	N.	H.	N.	H.	N.	H.	
1	**A. Elementare Stoffe.**		—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	Aluminium, Barren	100 kg	230,00	260,00	230,00	260,00	230,00	260,00	230,00	260,00	Metallges. Frkf.-M.
3	— Blech, 1—3 mm	kg	6,00	8,00	6,00		6,00		6,00		D
4	— Pulver	„	7,50	8,00	7,50	8,00	7,50	8,00	7,50	8,00	de Haën, Hannov.
5	Antimon	Tonne	603,30	613,50	603,30	613,50	603,30	613,50	603,30	613,50	London.
6	—	100 kg	56,00	56,50	56,00	56,50	56,00	56,50	56,00	56,00	Metallges. Frkf.-M.
7	Arsen, rein, kryst. Metall	100 „	140,00		140,00		140,00		140,00		de Haën, Hannov.
8	Baryum, elektrolytisch	g	24,00		24,00		24,00		24,00		„
9	Beryllium, pulv.	„	25,00		25,00		25,00		25,00		„
10	— geschm., in Kugeln	„	150,00		150,00		150,00		150,00		„
11	Blei	100 kg	22,50	23,00	22,00	22,50	22,00	22,50	22,00	22,50	Metallges. Frkf.-M.
12	— spanisches	Tonne	230,00	232,50	227,50	231,50	227,50	228,75	225,20	228,75	London.
13	— englisches	„	235,20	237,75	232,75	236,50	232,75		230,00	232,75	„
14	Bor, amorph	dg—kg	8—500				8—500				D
15	Brom	kg	5,00				5,00				de Haën, Hannov.
16	Cadmium	100 kg	625,00	650,00	625,00	650,00	625,00	650,00	625,00	650,00	„
17	Caesium, elektrolyt.	g	25,00		25,00		25,00		25,00		„
18	Calcium, elektrolyt	„	5,00		5,00		5,00		5,00		Kahlbaum, Berlin.
19	— — rein	„	18,00		18,00		18,00		18,00		de Haën, Hannov.
20	Cer, elektrolyt., geschmolzen	„	8,50		8,50		8,50		8,50		„
21	Chlor, flüss., 50 kg-Bombe, netto	100 kg	125,00	150,00			125,00	150,00			„
22	Chrom, geschm., C-frei, 98—99%	100 „	525,00	785,00			525,00	785,00			A. Therm.-G. Ess.
23	Didym (Praseod. und Neod.), geschm.	g	23,00		23,00		23,00		23,00		de Haën, Hannov.
24	Eisen, reinstes, durch H_2 red.	kg	4,50	5,00	4,25	4,50	3,75	4,00	3,75		„
25	Erbium, geschm.	g	13,00		13,00		13,00		13,00		„
26	Germanium, geschm.	„	150,00		150,00		150,00		150,00		„
27	Gold	kg	2784,00	2788,00	2784,00	2788,00	2784,00	2788,00	2784,00	2788,00	Hamburg.
28	Indium	10 g	150,00		150,00		150,00		150,00		de Haën, Hannov.
29	Iridium, geschm.	kg	5000,00	7000,00	5000,00	7000,00	5000,00	7000,00	5000,00	7000,00	Heraeus, Hanau.
30	— Pulver	g	3000,00		3000,00		3000,00		3000,00		„
31	Jod, zweimal sublimiert	kg	22,50		22,50		22,50		22,50		de Haën, Hannov.
32	Kalium, elektrolyt.	„	68,00	70,00	66,00	70,00	66,00		66,00		„
33	Kobalt, Stäbe, 98—99%	„	30,00	30,50	30,00	30,50	30,00	30,50	30,00	30,50	„
34	Kohle, Elektroden-, gew. f. CaC_2 u. s. w.	100 kg	35,00		35,00		35,00		35,00		Lessing, Nürnberg.
35	— — chlorbeständig, für Soda u. s. w.	100 „	80,00		80,00		80,00		80,00		„
36	Kupfer	100 „	115,00	120,00	114,00	119,00	112,00	118,00	111,00	116,00	Eisleben.
37	—	100 „	106,00	106,50	105,75	106,25	104,75	105,25	103,50	104,00	Metallges. Frkf.-M.
38	— gew	Tonne	1075,25	1086,75	1071,25	1085,40	1053,20	1084,00	1053,00	1066,00	London.
39	— elektrolyt.	„	1135,00	1165,50	1120,00	1145,00	1104,30	1125,00	1094,00	1114,50	„
40	— besseres ausgewähltes	„	1176,00	1186,00	1160,50	1171,00	1145,00	1168,00	1139,00	1145,00	„
41	— starke Platten	„	1411,00		1411,00		1411,00		1411,00		„
42	Lanthan, geschm., elektrolyt	g	38,00		38,00		38,00		38,00		de Haën, Hannov.
43	— — pulv.	„	18,00		18,00		18,00		18,00		„
44	Lithium, elektrolyt, rein	„	3,00		3,00		3,00		3,00		Kahlb. u. de Haën.
45	— — puriss.	„	10,00		10,00		10,00		10,00		de Haën, Hannov.
46	Magnesium, Band	kg	42,00		42,00		42,00		42,00		„
47	— Barren	„	24,00	25,00			24,00	25,00			„
48	Mangan, geschm., C-frei	„	4,25	6,00			4,25	6,00			A. Therm.-G. Ess.
49	Molybdän, pulv., ca. 95%	„	13,00	14,00			13,00	14,00			de Haën, Hannov.
50	— geschm., elektrolyt.	„	75,00		75,00		75,00		75,00		„
51	Natrium, elektrolyt.	„	3,80	4,30			3,80	4,30			„
52	Nickel, Barren	100 kg	327,00	375,00	327,00	375,00	327,00	375,00	327,00	375,00	Metallges. Frkf.-M.
53	— —	Tonne	3374,00		3374,00		3374,00		3374,00		London.
54	— Blech und Draht	kg	7,00	7,50			7,00	7,50			de Haën, Hannov.
55	Niob	g	16,00		16,00		16,00		16,00		„
56	Osmium	„	6500,00		6500,00		6500,00		6500,00		Heraeus, Hanau.
57	Palladium, Blech	kg	3000,00		3000,00		3000,00		3000,00		„
58	— -schwarz	„	3000,00		3000,00		3000,00		3000,00		„
59	Phosphor, gelb, Stangen	„	3,40	4,00			3,40	4,00			de Haën, Hannov.
60	— rot, amorph	100 kg	450,00	500,00			450,00	500,00			D
61	Platin, je nach der Menge	kg	2550,00	2600,00	2550,00	2600,00	2550,00	2600,00	2550,00	2600,00	Heraeus, Hanau.
62	Platinmohr	„	2650,00		2650,00		2650,00		2650,00		„
63	Quecksilber in Flaschen von 34,5 kg	kg	5,20		5,20		5,20		5,20		London.
64	Rhodium	g	24,00		24,00		24,00		24,00		Heraeus, Hanau.

Nr.	Name der Chemikalien		1. bis 15. Juli Preise		16. bis 31. Juli Preise		1. bis 15. Aug. Preise		16. bis 31. Aug. Preise		Quelle der Preisangabe
			N.	H.	N.	H.	N.	H.	N.	H.	
65	Rhodium	g	10,00	12,00			10,00	12,00			de Haën, Hannov.
66	Rubidium, elektrolyt.	"	20,00		20,00		20,00		20,00		"
67	Ruthenium	"	10,00		10,00		10,00		10,00		Heraeus, Hanau.
68	Sauerstoff, Bombe von 250 Liter	pro Bombe	4,00		4,00		4,00		4,00		de Haën, Hannov.
69	Schwefel, raff., Pulver, säurefrei	100 kg	20,00	22,00			20,00	22,00			D
70	— — in Stücken	Tonne	123,00		123,00		143,00		143,00		London.
71	Selen, Stangen	kg	100,00	120,00			100,00	120,00			de Haën, Hannov.
72	Silber	"	71,00	73,00	71,75	72,50	71,05	72,50	71,25	72,25	Hamburg.
73	— Unze in engl. Pence		$24\frac{3}{16}$	$24\frac{9}{16}$	$24\frac{5}{16}$	$24\frac{8}{16}$	$24\frac{3}{16}$	$24\frac{7}{16}$	$24\frac{3}{16}$	$24\frac{4}{16}$	London.
74	Silicium, krystall.	kg	200,00		200,00		200,00		200,00		de Haën, Hannov.
75	— amorph, mit *HF* gereinigt	"	140,00		140,00		140,00		140,00		"
76	Stickstoff in Bomben zu 1000 Lit. (850 g)	Bombe	12,00				12,00				"
77	Strontium, elektrolyt.	g	8,00		8,00		8,00		8,00		Kahlbaum, Berlin.
78	— — reinstes	"	26,00		26,00		26,00		26,00		de Haën, Hannov.
79	Tantal	"	15,00		15,00		15,00		15,00		"
80	Tellur, Stangen	kg	450,00		450,00		450,00		450,00		"
81	Thallium	"	110,00		110,00		110,00		110,00		"
82	Thorium	g	33,00		33,00		33,00		33,00		"
83	Titan, rein	kg	80,00		80,00		80,00		80,00		"
84	— reinstes	"	200,00		200,00		200,00		200,00		"
85	Uran	"	800,00		800,00		800,00		800,00		"
86	Vanadin, geschmolzen	g	5,00		5,00		5,00		5,00		"
87	Wasserstoff, komp. in Bombe	1000 Liter	10,00		10,00		10,00		10,00		"
88	Wismut, käufl.	kg	13,00	14,00			13,00	14,00			"
89	— arsenfrei	"	14,50	15,00			14,50	15,00			"
90	Wolfram, Pulver, 95 %	"	3,10	3,25			3,10	3,25			"
91	Ytterbium	"	100,00		100,00		100,00		100,00		"
92	Yttrium	g	14,00		14,00		14,00		14,00		"
93	Zink	100 kg	37,50	38,00	38,00	38,50	37,25	37,75	37,50	38,00	Metallges. Frkf.-M.
94	— gewöhnliches	Tonne	382,00	392,50	383,50	392,50	382,00	381,80	382,00	392,50	London.
95	— bessere Marken	"	387,30	397,50	388,50	397,50	387,30	392,50	387,30	395,00	"
96	— gewalztes deutsches	"	457,50		457,50		457,50		457,50	467,80	"
97	Zinn, Stangen	"	2531,00	2628,00	2587,00	2638,00	2546,00	2612,50	2525,50	2617,50	"
98	— englisches	"	2551,00	2638,00	2607,50	2650,00	2556,00	2622,50	2546,00	2628,00	"
99	— Ia. raff. in Blöcken } (Glocke)	100 kg	247,00	258,00	252,50	258,00	249,50	255,50	250,00	256,50	Tostedter Zinnw.
100	— Ia. " " Stangen }	100 "	249,00	260,00	254,50	260,00	251,00	257,50	252,00	258,50	Robertson & Bense.
101	Zirkonium, techn.	kg	400,00		400,00		400,00		400,00		de Haën, Hannov.
102	**B. Legierungen.**		—	—	—	—	—	—	—	—	—
103	Aluminiumbronze, 5 % *Al*	kg	3,00				3,00				D
104	— 10 % *Al*	"	4,00				4,00				"
105	Aluminium-Eisen, 20 % *Al*	"	4,00				4,00				"
106	Aluminium-Magnesium, Magnalium, Stücke	"	15,00				15,00				"
107	Constantan										—
108	Cupro- s. Kupferlegierungen.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
109	Eisenbor, 20 % *B*	kg	20,00				20,00				D
110	Eisenchrom, 40 % *Cr*	100 kg	65,00	70,00			65,00	70,00			"
111	— 50 % *Cr*	100 "	95,00	105,00			95,00	105,00			"
112	— 60 % *Cr*	100 "	110,00	125,00			110,00	125,00			"
113	Eisenmangan, 50 % *Mn*	100 "	31,00				31,00				"
114	— 80 % *Mn*	100 "	40,00				40,00				"
115	Eisenmolybdän, 50 % *Mo*	kg	9,50				9,50				"
116	Eisennickel, 50 % *Ni*	"	3,50				3,50				"
117	— 90 % *Ni*	"	5,25				5,25				"
118	Eisensilicium, 15 % *Si*	100 kg	28,00				28,00				"
119	Eisentitan, geschm., 20—25 % *Ti*	kg	4,00	5,50			4,00	5,50			A. Therm.-G. Ess.
120	Eisenvanadin, 5 % *V*	"	14,00				14,00				D
121	Eisenwolfram, 50 % *W*	"	3,50				3,50				"
122	Eisenzink, 5 % *Fe*	100 kg	80,00				80,00				"
123	Kupfermangan, 30 % *Mn*, techn. *Fe*-frei	100 "	375,00				375,00				A. Therm.-G. Ess.
124	Kupfernickel, 40 % *Ni*	100 "	345,00	375,00			345,00	375,00			D
125	Magnalium s. Aluminium-Magnesium.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
126	Manganzink, 20 % *Mn*	kg	2,50				2,50				A. Therm.-G. Ess.
127	Manganzinn, 50 % *Mn*	"	4,75				4,75				"
128	Manganin (*Ni*, *Mn*, *Cu*), Draht	"	10,00				10,00				D
129	Natriumblei	"	5,00				5,00				"
130	Neusilber										—
131	Nickelin										—
132	Phosphorbronze										—
133	Platiniridium, 30 %	kg	3600,00		3600,00		3600,00		3600,00		Heraeus, Hanau.
134	Woodsches Metall, Schmelzp. 75°	"	15,00				15,00				D
135	**C. Anorganische Verbindungen.**		—	—	—	—	—	—	—	—	—
136	Alaun s. Kalium-Aluminiumsulfat.		—	—	—	—	—	—		—	—
137	Aluminiumcarbid	100 kg	260,00	300,00			260,00	300,00			D
138	Aluminium-Natriumfluorid, Kryolith, künstlicher	100 "	70,00				70,00				de Haën, Hannov.
139	Aluminiumoxyd, rein	kg	5,00	5,50			5,00	5,50			D
140	— Korund	100 kg	175,00	200,00			175,00	200,00			"
141	Ammoniak, wasserfrei, in Eisencylinder, netto	kg	2,25	2,50			2,25	2,50			"
142	Ammoniumchlorid, kryst., f. galv. Elem.	100 kg	52,00	56,00			52,00	56,00			de Haën, Hannov.
143	— sublimiert	100 "	80,00	85,00	85,00	90,00	85,00	90,00	85,00	90,00	"
144	Ammoniumnickelsulfat, kryst.	100 "	80,00				85,00				D
145	Ammoniumpersulfat	kg	2,50	2,75			2,50	2,75			"
146	Ammoniumsulfat, roh	Tonne	249,00	255,60	243,00	250,50	243,00	248,00	240,30	250,50	London u. Manch.
147	— rein kryst.	100 kg	68,00	74,00	68,00	74,00	68,00	74,00	—	74,00	D
148	Antichlor, siehe Natriumhyposulfit.		—	—	—	—	—	—		—	—
149	Antimonoxyd, arsenfrei, 99 %	100 "	118,00	125,00			118,00	125,00			D
150	Antimontrisulfid (Antimon. crudum)	100 "	40,00	45,00			40,00	45,00	286,30		"
151	Arsenik, Pulver	Tonne	255,60	260,70					245,40	250,50	Manchester.
152	— in Klumpen	"	327,20		327,20		327,20		327,20		London.
153	Baryumchlorid, techn. calcin., 95 %	100 kg	14,00	15,50			14,00	15,00			D

Nr.	Name der Chemikalien		1. bis 15. Juli Preise		16. bis 31. Juli Preise		1. bis 15. Aug. Preise		16. bis 31. Aug. Preise		Quelle der Preisangabe
			N.	H.	N.	H.	N.	H.	N.	H.	
154	Baryumsuperoxyd, techn. wasserfr., 85 %	100 kg	80,00	85,00			80,00	85,00			D
155	Bleicarbonat, Bleiweiss, techn.	100 „	50,00	55,00			50,00	55,00			de Haën, Hannov.
156	Bleichromat, Chromgelb, Ia.	100 „	210,00				210,00				D
157	— Chromrot	100 „	130,00				130,00				„
158	Bleioxyd, Glätte	100 „	24,60	25,40	24,20	25,00	24,20	25,00	24,20	25,00	Anh. Bl.- u. S.-W.
159	— Mennige	100 „									London.
160	Bleisulfat	100 „	25,50	26,00	25,50	26,50	26,00	27,00	26,00	27,00	Anh. Bl.- u. S.-W.
161	Bleisuperoxyd, chem. rein, manganfrei	100 „	360,00	400,00			360,00	400,00			de Haën, Hannov.
162	— techn., 96—98 %	100 „	85,00	90,00			85,00	90,00			„
163	Blutlaugensalz s. Kaliumeisencyanid.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
164	Borax s. Natriumborat.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
165	Borsäure, techn. krystall.	100 „	50,00	54,00			50,00	54,00			D
166	Braunstein s. Mangansuperoxyd.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
167	Cadmiumsulfat, techn.	kg	4,50	5,00			4,50	5,00			D
168	Calciumcarbid, (einschl. Verpack.)	100 kg	26,50	27,60			26,50	27,60			Frachtbasis Hamb.
169	Calciumchlorid, roh calcin, 93—95 %, Brocken	100 „	10,00	15,00			10,00	15,00			D
170	Calciumfluorid (Flussspat)	100 „	7,00	7,50			7,00	7,50			„
171	Calciumhypochlorit (Chlorkalk)	Tonne	130,00	135,50	130,00	135,50	130,00	135,00	130,00	135,00	Manchester.
172	— — (Verbandspreis)	„	143,00		143,00		143,00		143,00		London.
173	Carborundum s. Siliciumcarbid.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
174	Cerchlorid, rein, frei von *Di* und *La*	kg	150,00				150,00				D
175	Cererden, gemischte, techn. wasserfr.	„	6,00				6,00				„
176	Cerit	„	5,00				5,00				„
177	Chilisalpeter s. Natriumnitrat.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
178	Chlorbrom	„	16,00				16,00				D
179	Chlorkalk s. Calciumhypochlorit.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
180	Chromfarben s. Bleichromat.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
181	Chromoxyd, chem. rein, wasserfrei	„	3,50	4,00			3,50	4,00			D
182	Chromsäure, rein, schwefelsäurefrei	„	510,00		510,00		510,00		510,00		de Haën, Hannov.
183	Eisenoxyd, gelb	100 kg	110,00				110,00				D
184	— rot, calcin., rein, I	100 „	200,00				200,00				„
185	Eisenoxyduloxyd, gefällt, chem. rein	kg	2,80	3,00			2,80	3,00			„
186	Eisenoxydulsulfat, rein kryst.	100 kg	17,00	20,00			17,00	20,00			„
187	Ferro(i)cyankalium s. Kaliumeisencyan.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
188	Flussspat s. Calciumfluorid.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
189	Goldchlorid, kryst. gelb	100 g	152,00				152,00				D
190	Hydroxylamin, salzsaures	kg	35,00				35,00				„
191	Kaliumaluminiumsulfat, Alaun, techn.	100 kg	60,00	61,00	61,00		61,00		61,00		„
192	Kaliumbicarbonat, rein	100 „	85,00				85,00				„
193	Kaliumbichromat	100 „	46,00	51,00	46,00	51,00	51,00		51,00		London u. Manch.
194	— Ia.	100 „	60,00		60,00		59,00	60,00	60,00		Köln.
195	Kaliumbisulfat, techn. entwässert	100 „	52,00	55,00			52,00	55,00			D
196	Kaliumbromid, kryst.	kg	4,15				4,15				„
197	Kaliumcarbonat, raff., 80 %	100 kg	30,00	32,00	32,00		31,00		31,00		Köln.
198	— — 90 %	100 „	34,00	35,00	35,00		34,00		34,00		„
199	Kaliumchlorat, rein kryst.	100 „	65,00	70,00			62,00	67,00			de Haën, Hannov.
200	Kaliumchlorid (Sylvin), 12,4 % *K*, N. für Inland, H. für Ausland	100 „	1,50	1,90			1,50	1,90			V.-S. Stassfurt.
201	— 80 % } Bei 500 Doppelcentnern, Zuschlag für kleinere Mengen	100 „	14,25				14,25				„
202	— 90 „	100 „	14,55				14,55				„
203	— 95 „	100 „	14,75				14,75				„
204	— 98 „	100 „	15,15				15,15				„
205	— 98 „ höchstens 0,5 % $NaCl$	100 „	15,25				15,25				„
206	Kaliumchromat, techn. kryst.	100 „	108,00	115,00			108,00	115,00			D
207	Kaliumcyanid, 98—100 %	100 „	200,00		200,00		200,00		200,00		de Haën, Hannov.
208	Kaliumeisencyanid, rot. Blutlaugensalz	kg	3,60	3,80			3,60	3,80			D
209	Kaliumeisencyanür, gelb. Blutlaugens.	100 kg	85,00	89,20	85,00	89,20	89,20		89,20	97,60	Manch. u. London.
210	— — — Ia.	100 „	105,00	109,00	104,00	108,00	107,00	108,00	107,50	108,00	Köln.
211	Kaliumfluorid, rein	100 „	360,00				360,00				D
212	Kaliumhydroxyd, 80 %	100 „	68,00	70,00			68,00	70,00			de Haën, Hannov.
213	— 88—90 %	Tonne	76,00	78,00			76,00	78,00			„
214	Kaliumjodid, Ph. G. IV	kg	19,50				19,50				D
215	Kaliummagnesiumchlorid, Karnallit, 9 % *K*, N. für Inl., H. für Ausl.	100 kg	0,90	1,20			0,90	1,20			V.-S. Stassfurt.
216	— — 14 % *K*, $KMgCl_3 \, 6 \, H_2O$	100 „	60,00				60,00				D
217	Kalium-Magnesiumsulfat, calciniert, 48 % K_2SO_4 und 2,5 % Cl	100 „	8,00				8,00				V.-S. Stassfurt.
218	— kryst., 40 % K_2SO_4, 1 % Cl	100 „	6,40				6,40				„
219	Kaliummanganat, roh, grün	100 „	70,00				70,00				D
220	Kaliumnitrat, engl. raff.	Tonne	398,00	418,00	398,00	418,00	398,00	418,00	398,00	418,00	London.
221	— chem. rein, kryst., Ph. G. IV	100 kg	67,00				67,00				D
222	Kaliumpercarbonat	kg	13,50	15,00			13,50	15,00			de Haën, Hannov.
223	Kaliumperchlorat, roh	100 kg	70,00				70,00				D
224	Kaliumpermanganat	100 „	75,00	80,00	73,00	78,00	73,00	78,00			de Haën, Hannov.
225	Kaliumpersulfat	kg	4,00	4,50			4,00	4,50			„
226	Kaliumsilikat, Wasserglaslös., 28-30° Bé.	100 kg	20,00	25,00			20,00	25,00			D
227	Kaliumsulfat, 90 % K_2SO_4, 2½ % Cl	100 „	16,45				16,45				V.-S. Stassfurt.
228	— 96 % K_2SO_4, 1 % Cl	100 „	16,85				16,85				„
229	Karborundum s. Siliciumcarbid.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
230	Karnallit s. Kaliummagnesium.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
231	Kieserit s. Magnesiumsulfat.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
232	Kobaltchlorid, chem. rein, kryst.	kg	6,75	7,00			6,75	7,00			D
233	Kobaltoxyd, Kobaltblau, Ia.	„	60,00				60,00				„
234	Kobaltsulfat, chem. rein, kryst.	„	7,00				7,00				„
235	Kohlensäure, flüss., in 20 kg-Bomben	100 kg	80,00				80,00				de Haën, Hannov.
236	Korund s. Aluminiumoxyd.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
237	Kryolith s. Natriumaluminiumfluorid.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
238	Kupfercarbonat, bas. Lasur	100 „	260,00	265,00			260,00	265,00			D
239	— — Malachit	100 „	160,00	170,00			160,00	170,00			„
240	Kupferchlorid, techn. kryst.	100 „	125,00	135,00			125,00	135,00			„
241	Kupferoxyd, chem. rein, Pulver	100 „	300,00				300,00				„
242	Kupfersulfat, Ia.	100 „	39,50		39,00	39,50	39,00	39,50	38,50		Köln.
243	—	Tonne	368,00	400,00	368,00	400,00	378,00	388,50	378,00	388,50	London u. Manch.
244	Lithiumchlorid	kg	17,00				17,00				D

Nr.	Name der Chemikalien		1. bis 15. Juli Preise N.	H.	16. bis 31. Juli Preise N.	H.	1. bis 15. Aug. Preise N.	H.	16. bis 31. Aug. Preise N.	H.	Quelle der Preisangabe
245	Lithopon	100 kg	19,00	24.00	19,00	24,00	19,00	24.00	20,00	24,00	Anh. Bl.- u. S.-W.
246	Magnesiumchlorid, techn. geschm.	100 „	7,00	8,00			7.00	8,00			D
247	Magnesiumoxyd, gebr. MgO	100 „	270,00				270,00				„
248	Magnesiumsulfat, Kieserit, calciniert	100 „	2,60				2.60				V.-S. Stassfurt.
249	Manganoxyd, wasserfr., techn.	100 „	100.00				100,00				D
250	Mangansuperoxyd, Braunst., 90-95 %	100 „	70,00	75,00			70,00	75,00			„
251	Mennige s. Bleioxyd, Mennige.		—	—	—		—	—			—
252	Molybdänoxyd (-säure)	kg	9,50	10,00			9,50	10.00			D
253	Molybdänsulfid (-glanz), roh	„	3.80	4,00			3.80	4,00			„
254	Natriumaluminiumfluor., künstl. Kryol.	100 kg	70,00				70.00				de Haën, Hannov.
255	Natriumbicarbonat	Tonne	148,00		148,00		148,00		148.00		London.
256	—	„	133,00	138.00	133,00	138,00	133,00	138,00	133,00	138,00	Manchester.
257	Natriumbichromat, kryst. pur.	100 kg	85,00	90,00			85,00	90,00			D
258	Natriumborat, Borax, Ia. raff.	100 „	27.00		27.00		27,00	27,50	27,50		Köln.
259	— — kryst	Tonne	266,00		266,00		266.00		266,00		London.
260	— — pulv.	„	286.00		286,00		286,00		286,00		„
261	Natriumbromid, kryst.	kg	4.55				4,55				D
262	Natriumcarbonat, Sodaasche, 50 %	Tonne	123.00		123,00		123.00		123,00		London.
263	Natriumchlorat, reinstes entwässertes	100 kg	70,00	76,00			70.00	76,00			de Haën, Hannov.
264	Natriumchlorid, rein, Ph. G. IV	100 „	40,00				40,00				D
265	Natriumchromat, techn	100 „	55,00	60.00	55.00	60,00	50,00	56,00	50.00	56,00	„
266	Natriumhydroxyd, 76—77 %	Tonne	212.00	217,00	212.00	217,00	209,50	214,70	209,50	217.00	Manchester.
267	— 70 %	„	197,00	202,00	197.00	202.00	197.00	202,00	197,00	202,00	„
268	— 60 %	„	176,20	180.50	176,20	180,50	176.20	180,50	176,20	180,50	„
269	— 70 %	„	204,50	214,70	204,50	214,70	214,70		214,70		London.
270	Natriumhyposulfit (Antichlor), kryst.	100 kg	13,00	15,00			13,00	15,00			D
271	Natriumjodid, entwäss., Ph. G. IV	kg	21,75				21,75				„
272	Natriummanganat, roh, grün	100 kg	38,00	42.00			38,00	42,00			„
273	Natriumnitrat, Chilisalpeter	100 „	15.90	16,25	15,90	16.10	15,90	16,10	15,85	16.10	Antwerpen.
274	— — raff.	100 „	15,80	16,20	15,80	16.00	15,85	16,30	16.05	16,10	Hamburg.
275	— — —	Tonne	186,50	189,20	186,50	189,20	186.50		186,50		London.
276	— — gew.	„	181,50		181,50		181,50		181,50		„
277	Natriumperchlorat	kg	3.50	3,80			3.50	3,80			de Haën, Hannov.
278	Natriumpersulfat, rein	„	3,25	3,50			3,25	3.50			„
279	Natriumsilikat, Wasserglaslösung, 50—55° Bé.	100 kg	15.00	18,00			15,00	18,00			D
280	Natriumsulfat, rein, Ph. G. IV	100 „	18,00				18,00				„
281	Natriumsulfantimoniat (Schlippesches Salz), techn.	100 kg	50,00	55.00			50.00	55.00			„
282	Natriumsuperoxyd	kg	3.75	5,00			3.75	5.00			„
283	Nickelammoniumsulfat s. Ammonium.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
284	Nickeloxyd, techn.	„	3,50	3.60			3.50	3.60			D
285	Nickelsulfat, -Vitriol, kryst.	100 kg	95,00	100.00			95.00	100,00			„
286	Phosphorsäure, glasig in Stücken	kg	2,75	2,90			2,75	2.90			„
287	Platinchlorid	„	1025,00				1025.00				Heraeus, Hanau.
288	Potasche s. Kaliumcarbonat.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
289	Quecksilberchlorid, techn., pulv.	„	4.80	4,90			4,80	4.90			de Haën, Hannov.
290	Quecksilberchlorür, techn., pulv.	„	5.78	5,90			5.78	5,90			„
291	Quecksilbernitrat	„	5,03	5,25			5.03	5,25			D
292	Quecksilbersulfid, Zinnober	„	6,25				6,25				„
293	Rutil s. Titanoxyd.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
294	Salmiak s. Ammoniumchlorid.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
295	Salpeter s. Kaliumnitrat.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
296	Säuren s. Wasserstoffverbindungen.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
297	Schlippesches Salz s. Natriumsulfantimoniat.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
298	Schwefelkohlenstoff, rektif.	100 kg	45,00	50.00			45,00	50,00			D
299	Silbernitrat, kryst.	kg	49,00		49,00		49.00		49,00		de Haën, Hannov.
300	Siliciumcarbid (Karborundum)	kg	2,90	3,40			2.90	3,40			D
301	Soda s. Natriumcarbonat.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
302	Thermit	„	1,75				1,75				A. Therm.-G. Ess.
303	Titansäure, Rutil, nat.	100 kg	210.00				210,00				D
304	Uranoxyd, rot, Uransäure	kg	54,00				54.00				„
305	Vanadinsäure	„	75,00	80,00			75.00	80,00			„
306	Wasserglas s. Natrium- u. Kaliumsilikat.		—	—			—	—	—	—	—
307	Wasserstoffverbindungen, Säuren:		—	—			—	—	—	—	—
308	Bromwasserstoffsäure, 1,490, 48 %	kg	6,50				6,50				D
309	Fluorwasserstoffsäure, techn., 50 %	100 kg	45.00				45,00				„
310	Phosphorsäure, flüssig, rein. 50°	100 „	152,00	160,00			152.00	160,00			„
311	— — arsenfrei, 40 %	100 „	50,00	55,00			50,00	55,00			„
312	Salpetersäure, techn., 40° Bé.	100 „	32.00	34,00			32,00	34,00			de Haën, Hannov.
313	— chlorfrei, gereinigt, 40° Bé.	100 „	36.00	38,00			36,00	38,00			„
314	— rauchend, rot, 50.5° Bé	100 „	85,00	100.00			85,00	100,00			„
315	Salzsäure, roh, 1,190	100 „	21,00	30,00			21,00	30,00			„
316	— gereinigt, arsenfrei, 20° Bé.	100 „	9.50	11,00			9,50	14,00			„
317	— — — 23° Bé.	100 „	14,00	20,00			14.00	20,00			„
318	Schwefels., roh, 66° Bé. inkl. Ballon	100 „	9,50				9,50				„
319	— gereinigt, 66° Bé.	100 „	16,00	18,00			16,00	18,00			„
320	— arsenfrei, 66° Bé.	100 „	11,00		11,00		11.00		11,00		„
321	— gerein., für Akkumulat., 19° Bé.	100 „	5,00				5.00				„
322	— — — — 21° Bé.	100 „	5.50				5.50				„
323	— reinste, anhydr.	100 „	225,00				225,00				„
324	Wismutnitrat, kryst.	kg		8,00				8,00			D
325	Wolframsäure	100 kg	275,00	300,00			275.00	300,00			„
326	Yttererde, *Er*-haltig. *Ce*-frei	kg	100,00				100,00				„
327	Zinksulfat, raff., kryst.	100 kg	13,50	15,00			13.50	15.00			„
328	Zinkchlorid, chem. rein, entwässert	100 „	75.00	80,00			75,00	80,00			„
329	Zinnchlorür, Zinnsalz, kryst., rein	100 „	210,00	225.00			210,00	225,00			„
330	Zinnchlorid, wasserfrei, rauchend	100 „	500,00	550,00			500,00	550,00			„
331	Zinnoxyd, gefällt	100 „	265,00	290.00			265,00	290,00			„
332	Zinnober s. Quecksilbersulfid.		—	—	—	—	—	—	—	—	—
333	Zirkonoxyd, anhydr., chem. rein	kg	40,00				40,00				D
334	**D. Organische Verbindungen.**		—	—	—	—	—	—	—	—	—
335	Acetaldehyd, 95—100 %	kg	4,50				4.50				D
336	Aceton, techn.	100 kg	100,00	105,00			100,00	105,00			„

Nr.	Name der Chemikalien		1. bis 15. Juli Preise N.	H.	16. bis 31. Juli Preise N.	H.	1. bis 15. Aug. Preise N.	H.	16. bis 31. Aug. Preise N.	H.	Quelle der Preisangabe
337	Aether (Aethyl- od. Schwefel-) 0,72	100 kg	80,00	95,00			80,00	95,00			
338	Alkohol, Methyl, techn., 90 % . . .	100 „	110,00				105,00				D
339	— Aethyl, 70er	100 „	35,60	36,40	36,60	37,30	38,30	39,30	38,20	39,30	de Haën, Hannov.
340	Ameisensäure, 1,20 spez. Gew., 90 %	kg	3,00				3,00				Berlin.
341	Ammoniumacetat, chem. rein, kryst.	100 kg	220,00				220,00				D
342	Ammoniumoxalat, chem. rein, kryst.	100 „	158,00				158,00				„
343	Azobenzol, chem. rein	kg	20,00				20,00				„
344	Benzaldehyd, Bittermandelöl, künstl.	„	3,70	3,90			3,70	3,90			„
345	Benzoësäure, aus Toluol, subl. . .	100 kg	415,00				415,00				„
346	Benzol, aus Steinkohlen, Siedepunkt 80°, spez. Gew. 0,88 . .	100 „	48,00	55,00			48,00	55,00			„
347	Bleiacetat, Bleizucker, kryst. . . .	100 „	55,00	58,00			55,00	58,00			„
348	Carbide s. anorgan. Verbindungen.		—	—	—	—	—	—	—	—	„
349	Chloroform	100 „	195,00				195,00				—
350	Cyanverbindungen s. anorgan. Verbindungen.		—	—	—	—	—	—	—	—	D
351	Essigsäure, Eisessig, 90—100 % . .	100 kg	62,00	70,00			62,00	70,00			—
352	— -anhydrid., chem. rein	kg	5,50	6,00			5,50	6,00			D
353	— chem. rein, 50 %	100 kg	34,00	40,00			31,00	40,00			„
354	— techn., 50 %, *Fe*- und *Cu*-frei .	100 „	30,00	32,00			30,00	32,00			„
355	— — 30 %, *Fe*- und *Cu*-frei . . .	100 „	18,50	21,00			18,50	21,00			„
356	Formaldehyd. Formol, 40 %	100 „	110,00	120,00			110,00	120,00			„
357	Glycerin, 28°	100 „	105,00		105,00	110,00	95,00	100,00	95,00	96,00	Köln.
358	Harnstoff, chem. rein, kryst. . . .	kg	13,50				13,50				„
359	Jodoform	„	27,00				27,00				D
360	Natriumacetat, chem. rein	100 kg	45,00				45,00				„
361	Oelsäure (Stearinöl)	100 „	80,00				80,00				„
362	— (Leinölsäure)	100 „	100,00				100,00				„
363	Paraffin, Ia., Schmelzpunkt 37—38°	100 „	80,00				80,00				„
364	— — — 60—62°	100 „	95,00	105,00			95,00	105,00			„
365	— roh	100 „	65,00				65,00				„
366	Phenol, Carbols., chem. rein, kryst.	100 „	160,00				160,00		160,00		„
367	Pikrinsäure, raff. kryst.	100 „	260,00	270,00			260,00	270,00			„
368	Pyridin, chem. rein, Schmelzp. 116-118°	kg	8,25				8,25				„
369	Pyrogallussäure, kryst.	„	14,50				14,50				„
380	Salicylsäure, chem. rein, kryst., Ph.G.IV	„	3,05	3,20			3,05	3,20			„
381	Schwefelkohlenstoff, rektifiziert . .	100 kg	37,00	45,00			37,00	45,00			„

Wir bitten diejenigen Firmen, welche an der Lieferung der verzeichneten, oder anderer für die elektrochemische Industrie wichtigen Chemikalien Interesse haben, uns durch Zusendung von Preisnotierungen zu unterstützen. Auf Wunsch schicken wir zeitig Korrekturbogen der Liste aus und setzen auch gern die Namen der uns Preise aufgebenden Firmen in die Schlussspalte der Liste. Auch die Leser bitten wir, falls sie an den Preisbewegungen einer in der Preisliste nicht aufgenommenen Substanz Interesse haben, uns ihre Wünsche mitzuteilen.
H. D.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie (früher Deutsche Elektrochemische Gesellschaft).

Zu der in Heft 38 veröffentlichten Liste der elektrochemisch dargestellten Präparate, die sich in der Sammlung des Hofmann-Hauses befinden, wird noch bemerkt, dass Vervollständigungen der Sammlung ausserordentlich erwünscht sind. Es wird gebeten, Zuwendungen bei Herrn Professor van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstrasse 2, anzumelden.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Landtagsabgeordneten Dr. H. T. Böttinger, Elberfeld, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Bunsen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 9. Oktober einschliesslich) zu erheben.

Nr. 831. Zilkens, Franz, cand. chem., Köln-Ehrenfeld, Everhard-Strasse 58; durch H. Danneel.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 890. Wallach, Geh. Regierungsrat Professor Dr., Göttingen.

Adressenänderungen.

Nr. 39. Cohen, jetzt: Fabrikbesitzer, Waldhausen vor Hannover, Waldstrasse 7.
„ 344. Kauffmann, jetzt: Stuttgart, Johannisstrasse 74, II.
„ 451. Traube, jetzt: Berlin W., Tauenzienstrasse 1.
„ 582. von Euler, jetzt: Solfläck, Elfsjö, Schweden.
„ 595. Fraass, jetzt: Nürnberg, Landgrabenstr. 81.
„ 831. Fraenckel, jetzt: Heidelberg, Gaisbergstr. 91.
„ 833. von Kügelgen, jetzt: Aachen, Turmstr. 112.
„ 886. Krauss, jetzt: Direktor der konsolidierten Alkaliwerke, Westeregeln, Provinz Sachsen (ab 1. X.).

Berichtigung.

In Heft 38, S. 732, ist in der Liste der elektrochemisch hergestellten Präparate zu lesen: unter 6. statt Jodoform mit Magnesium: Jodoform, Magnesium; unter 17. statt *m*-Diamidobenzidin, Chlorhydrat: *m*-Diamidobenzidinchlorhydrat.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT
FÜR
ELEKTROCHEMIE.

Herausgegeben

von der Deutschen Bunsen Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie (früher Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft)

unter Leitung von

Prof. Dr. R. ABEGG-Breslau.

Verlag von WILHELM KNAPP in Halle a. S.

Nr. 40. 2. Oktober 1902. VIII. Jahrgang.

Die Zeitschrift für Elektrochemie erscheint wöchentlich einmal an jedem Donnerstag im monatlichen Umfang von etwa 8 Bogen. Das Abonnement kostet vierteljährlich Mk. 5,—. Für Mitglieder der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft kostenfrei. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post (Post-Zeitungs-Katalog Nr. 8485), sowie die Verlagsbuchhandlung von Wilhelm Knapp in Halle a. S., Mühlweg 19, entgegen; Inserate werden für die dreigespaltene Petitzeile mit 30 Pfg. berechnet. Bei Wiederholungen tritt Ermässigung ein.

Die Adresse der Redaktion für Manuskripte u. s. w. ist: Professor Dr. R. Abegg, Breslau, Kaiser Wilhelmstrasse 70. Alle geschäftlichen Zusendungen werden an Herrn Privatdozent Dr. H. Danneel, Aachen, Theresienstrasse 19, erbeten. Von Originalarbeiten werden, wenn andere Wünsche auf den Manuskripten oder Korrekturbogen nicht geäussert werden, den Herren Autoren 25 Sonderabdrücke zugestellt.

Inhalt des vierzigsten Heftes.

Namen- und Sach-Register.

(Fortsetzung umseitig.)

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 40. 2. Oktober 1902. VIII. Jahrgang.

VERFAHREN ZUR GEWINNUNG METALLISCHEN CALCIUMS.

Von *Wilhelm Borchers* und *Lorenz Stockem*.

(Mitteilung aus dem Laboratorium für Metallhüttenwesen und Elektrometallurgie an der Königl. Technischen Hochschule zu Aachen.)

Nach den bis jetzt bekannten Veröffentlichungen über Calcium und seine Darstellung muss man das Verfahren der elektrochemischen Abscheidung dieses Metalles aus seinen geschmolzenen Verbindungen, sobald es sich um die Gewinnung grösserer Mengen Calcium handelt, als eine der schwierigsten Arbeiten der ganzen elektrometallurgischen Praxis halten (vergl. Borchers, Elektrometallurgie, 2. Auflage, S. 72 bis 82). Auch die neuesten Untersuchungen von Moissan (Comptes Rendus 1898, Bd. 126, S. 1753) über die Elektrolyse von Calciumjodid haben nur die Thatsache festgestellt, dass sich das Calcium aus seinem Jodide abscheidet und nach dem Erkalten der Schmelze in Form von kleinen Krystallen und Kügelchen in der erstarrten Masse nachgewiesen werden kann.

Für eine Reihe von Stockem ausgeführter Versuche zur Elekrolyse elektrisch geschmolzener Alkali- und Erdalkalichloride hatte nun Borchers einen Apparat entworfen, welcher die Beobachtung der bei der Elektrolyse stattfindenden Vorgänge erleichterte. Mit Hilfe dieses Apparates konnten wir unter anderem zu unserer Ueberraschung feststellen, dass die Abscheidung und Gewinnung des Calciums in grossen Mengen durch Elektrolyse elektrisch in Schmelzfluss gehaltenen wasserfreien Calciumchlorides in viel einfacherer Weise durchführbar ist, wie man nach allen, soweit bekannten Erfahrungen erwarten durfte. Bei Benutzung einer kleinen Kathode gegenüber einer grossen Anode und bei mässiger, aber deutlicher Rotglut der Schmelze, natürlich oberhalb des Schmelzpunktes des Calciumchlorides, aber unterhalb des Schmelzpunktes des Calciummetalles, schied sich nämlich das Calcium in schwammigem Zustande an der Kathode ab. Dieser Metallschwamm bildete eine derartig zusammenhängende Masse, dass man ihn mit Hilfe von eisernen Spateln oder anderen geeigneten Geräten aus der Schmelze herausheben konnte. Tauchte man diese Masse sofort nach dem Herausheben in Steinöl oder eine andere geeignete sauerstofffreie Flüssigkeit, so erhielt man einen mit Chlorcalcium durchsetzten Schwamm mit 50 bis 60 % freiem Calciummetall. Ergriff man dagegen den um die Kathode sich lagernden Metallschwamm mit einer breitbackigen, zweckmässig vorher erhitzten eisernen Zange, und presste den damit gefassten Schwamm vor dem Ausheben aus der Schmelze kräftig zusammen, so schweisste derselbe zu einer dichten, nach dem Erkalten auf den Schnittflächen weiss metallglänzenden Masse zusammen, welche nun einen Gehalt von annähernd 90 % Calcium aufwies.

Das so erhaltene Rohmetall lässt sich für viele Zwecke ohne Zweifel schon so verwenden, kann aber auch in vor Luftzutritt geschützten Gefässen zur Ausscheidung des noch eingeschlossenen Calciumchlorides auf reineres Calciummetall zusammengeschmolzen werden. An Stelle des Calciumchlorides lassen sich auch andere Calciumsalze, besonders das Calciumfluorid, der Flussspat, verwenden; auch beeinflusst ein Zusatz von Flussspat zu dem Calciumchlorid das Ergebnis in keineswegs ungünstiger Weise; wir ziehen jedoch das Chlorcalcium deswegen den anderen Calciumsalzen vor, weil es eins der billigsten Calciumsalze ist, und weil sein Schmelzpunkt auf einer Höhe liegt, bei deren Ueberschreitung in mässigen Grenzen man ohne umständliche Messungen die Temperatur erreicht, welche für die Bildung des zusammenhängenden Schwammes am günstigsten ist. Eine Steigerung der Temperatur über den Schmelzpunkt des Calciums führt zu unnötigen Wärmeverlusten und begünstigt schliesslich die Wiederauflösung des Calciummetalles.

Der Apparat[1]), in dem uns diese Versuche zuerst gelangen, hat folgende Einrichtung (Fig. 204):

In demselben besteht das Schmelzgefäss aus einem aus Kohlestäben nach Art der Fassdauben

---

1) Oefen dieser Art baut W. Schuen, Aachen, Templergraben 18.

zusammengefügten und durch einen Metallring *r* zusammengehaltenen Cylinder *a*. Derselbe dient während des Betriebes als Anode, seine Verbindung mit der Stromleitung vermittelt der Metallring *r*. Der Cylinder wird unten geschlossen durch einen Kühlkörper *h*, welcher der Einfachheit wegen gleichzeitig als Halter oder als Führung für die Anode dient. Die Kathode selbst besteht aus einem eisernen Stabe *k*, eingesetzt in den Kühlkörper oder in der Mitte durch diesen hindurchgeführt. Ist er in den

$^1/_8$ natürlicher Grösse.
Fig. 204.

Kühlkörper eingesetzt, so wird durch diesen auch die Verbindung mit der negativen Stromleitung vermittelt. Selbstverständlich muss dann der Kühlkörper von der Anode durch einen Isolierkörper *i* aus Thon oder anderem wärmebeständigen Materiale getrennt sein. Zur Sicherung der Dichtung des Schmelzgefässes nach unten stampften wir den unteren Teil des Apparates mit Flussspat *f* aus, welcher wegen seines höheren Schmelzpunktes und infolge der Kühlung durch den Kühlkörper *h* während des Betriebes grösstenteils fest bleibt und so das geschmolzene Calciumchlorid vor der Berührung und Verunreinigung mit Bestandteilen des Gefässbodens schützt. Oben auf dieses wurde dann das eingeschmolzene Calciumchlorid *c* gebettet, und indem man zur Einleitung des Schmelzens den Eisenstab *k* mit dem Kohlecylinder *a* durch mehrere in die oberste Schicht des Calciumchlorides eingelegte dünne Kohlestäbe *w* verband, durch welche man nun den verfügbaren Strom hindurchschickte, geriet das Calciumchlorid in seinen obersten Schichten ins Schmelzen, so dass nach möglichst gleichzeitiger Entfernung der eingelegten Kohlestäbe *w* die Elektrolyse begann.

Bei den Versuchen, das elektrolytisch abgeschiedene Rohcalcium, welches noch je nach der Pressung, der es in der Schmelze ausgesetzt worden war, 10 % und mehr Calciumchlorid eingeschlossen enthielt, zusammenzuschmelzen, was ja auch, wie oben erwähnt, ohne Schwierigkeit gelang, wurde nach dem Erkalten der Schmelze unter Luftabschluss eine krystallinische rote Salzschicht gefunden, die sich auf das Calcium gelagert hatte. Die Untersuchung dieser kleinen Krystalle war mit einigen Schwierigkeiten verknüpft, doch konnte Herr Professor Klockmann, welcher sich der Mühe mit grösster Bereitwilligkeit unterzog, feststellen, dass die von Pleochroismus herrührende Färbung von einem lichten Rot bis Violettrot bei vollkommener Durchsichtigkeit der Krystalle spielte. Der auf annähernd 33,5 % ermittelte Winkel der Symmetrie-Ebene lässt auf monoklynes oder triklynes Krystallsystem schliessen. Während der mikroskopischen Untersuchung entwickelten die Krystalle durch Einwirkung der Luftfeuchtigkeit Wasserstoff, wobei sie natürlich zu Calciumchlorid und Calciumhydrooxyd zerfielen. Ohne Zweifel liegt hier ein Calciumchlorür vor. Analysen reinerer Krystalle ergaben Chlorgehalte, welche auf die Formel $CaCl$ schliessen liessen

---

Das Verfahren der Calciumabscheidung ist so leicht ausführbar, dass sich dasselbe sowohl für einen Vorlesungsversuch, wie für die Darstellung des Metalles im grossen eignet.

(Eingegangen: 3. August.)

DIE ELEKTROLYTISCHE ABSCHEIDUNG REINEN STRONTIUMS.

Von *Wilhelm Borchers* und *Lorenz Stockem*.

(Mitteilung aus dem Laboratorium für Metallhüttenwesen und Elektrometallurgie an der Königl. Technischen Hochschule zu Aachen.)

Unserer Mitteilung über die elektrolytische Abscheidung des Calciums können wir noch hinzufügen, dass uns die Abscheidung des Strontiums nach Vornahme einer kleinen Abänderung des für Calcium benutzten Apparates in einer Weise gelungen ist, welche die Gewinnung dieses Metalles in wesentlich grösseren Mengen gestattet, wie dies nach den bisher bekannt gewordenen Methoden möglich war.

Aus elektrolytisch geschmolzenem Strontiumchlorid schied sich das Strontium bei Benutzung des für die Elektrolyse des Chlorcalciums beschriebenen Apparates zwar auch bei deutlicher Rotglut und höheren Stromdichten aus, aber leider nicht in der die Gewinnung des Calciums so einfach gestaltenden Form eines Metallschwammes, sondern in Form von geschmolzenen Kugeln, deren spezifisches Gewicht augenscheinlich nur sehr wenig von dem spezifischen Gewichte der Schmelze abweicht; denn diese Kugeln stiegen bald an der Kathode in die Höhe, bald sanken sie zu Boden.

Unter diesen Umständen wurde viel Strontium wieder zur Anode hinübergeschwemmt, ein Teil löste sich als solches in der Schmelze zu Chlorür und wurde dann elektrolytisch wieder in Chlorid verwandelt. Die auf diese Weise entstehenden Verluste wurden ohne Zweifel durch die Form des Apparates vergrössert, da das auf dem Boden befindliche Metall und Chlorür zu leicht zur Anode hinüberfliessen konnten; wir änderten daher den für die Calciumabscheidung benutzten Apparat in folgender Weise ab [1]:

Die Kathode, nach wie vor ein Eisenstab, wurde durch die centrale Oeffnung eines weiten Kühlkörpers so weit in den Apparat eingeführt, dass ihre Spitze nur bis zum unteren Teile des die Anode bildenden Kohlecylinders reichte. Der Kohlecylinder stand, um ihn von dem Kühlkörper zu isolieren, auf einem Chamottering, welcher seinerseits wieder in eine dazu vorgesehene Vertiefung des Kühlkörpers gelegt war. Der Durchmesser des Kühlkörpers war in diesem Falle weiter gewählt als derjenige des Kohlecylinders, um zu erreichen, dass sich in dem festen Salze, mit welchem der Gefässboden, wie bei dem Calciumapparat, ausgestampft wurde, während der Schmelzoperation eine Vertiefung nach der Mitte zu bildete. Dies wurde auch vollständig erreicht und damit auch die Möglichkeit, dass sich das elektrolytisch abscheidende Strontium in dieser Vertiefung nun festlegte und infolge der Abkühlung von unten erstarrte. Bei Unterbrechung der Elektrolyse fanden wir denn auch in der erstarrten Masse grosse Kugeln von reinem Strontiummetall in Durchmessern bis zu 10 mm vor (Fig. 205).

$^1/_8$ natürlicher Grösse.

Fig. 205.

Das Strontium ist, wie das Calcium, ein weisses Metall und ebenso weich wie Blei. Weitere Mitteilungen über die sonstigen Eigenschaften des reinen Strontiums behalten wir uns vor, bis wir grössere Mengen dieses Metalles hergestellt und näher untersucht haben.

(Eingegangen: 3. August.)

1) Auch diese Oefen liefert W. Schuen, Aachen, Templergraben 18.

ÜBER DAS VERHALTEN DES BLEIS ALS ANODE IN NATRIUMHYDROXYD-LÖSUNGEN UND DIE ELEKTROLYSE BLEIOXYD-HALTIGER NATRIUMHYDROXYD-LÖSUNGEN.

Von *K. Elbs* und *J. Forssell.*

Durch frühere Untersuchungen[1]) ist erwiesen, dass Blei sich in Schwefelsäure unter verschiedenen Bedingungen zweiwertig oder vierwertig löst. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich zunächst damit, wie weit dieselbe Erscheinung auch eintritt beim Auflösen einer Bleianode in Alkalilauge, und geht dann zur Elektrolyse bleihaltiger Alkalilösungen über; diese bietet ein besonderes Interesse dadurch, dass Liebenow[2]) seine bekannte Akkumulatorentheorie auf das Verhalten einer solchen Lösung bei der Elektrolyse stützt.

1. Anodische Auflösung von Blei in Natronlauge.

Als Anoden dienen gewogene Bleche aus reinem Blei; nach Beendigung der Versuche wurden die Anoden jeweils in sehr verdünnte Essigsäure eingetaucht, dann mit destilliertem Wasser und mit Alkohol abgespült, getrocknet und wiederum gewogen. Falls auf der Anode sich Bleisuperoxyd abgesetzt hatte, erhielt die Essigsäure einen Zusatz von Natriumnitrit, wodurch die Anode rasch blank wurde. Anoden- und Kathodenraum waren durch eine Thonzelle getrennt und enthielten die nämliche Lauge. Die zugeführten Elektrizitätsmengen wurden mittels eines Kupfervoltameters gemessen.

Qualitativ beobachtet man folgende Erscheinungen an der Anode: Zuerst bleibt sie eine Zeit lang blank und frei von Gasentwicklung; dann bilden sich einzelne grauschwarze Flecke, die sich verbreitern, bis die ganze Oberfläche davon bedeckt ist; später zeigen sich braune Flecke, und allmählich nimmt die ganze Anode diese Farbe an. Gleichzeitig beginnt Sauerstoff sich zu entwickeln, während eine gelbe Fällung von der Anode abrollt; diese Fällung dauert einige Zeit mit abnehmender Stärke an, hört schliesslich ganz auf, und von jetzt ab ist die Sauerstoffentwicklung der einzige anodische Vorgang. Die Erscheinungen ändern sich nicht bei zunehmender Konzentration der Natronlauge und bei steigender Stromdichte nur insofern, als einzelne Phasen nicht mehr beobachtet werden können.

Der quantitative Verlauf der Elektrolyse wird durch wechselnde Konzentration der Lauge nicht wesentlich beeinflusst; bei steigender Temperatur gilt das nämliche, nur tritt die Bildung von Bleisuperoxyd unter sonst gleichen Bedingungen später auf. Hohe Stromdichte und ruhender Elektrolyt begünstigen die Entstehung von Bleisuperoxyd, niedrige Stromdichte und starke Bewegung verzögern sie.

Setzt man die Elektrolyse nur so lange fort, als die Anode blank bleibt, so zeigt die Wägung derselben, dass das Blei quantitativ als zweiwertiges Ion in Lösung gegangen ist.

Sobald auf der Anode ein schützender Ueberzug sich niederzuschlagen beginnt, ändert sich der anodische Vorgang in der Art, dass an Stelle der Bildung von Bleikationen eine Entladung von Anionen tritt. Der Niederschlag wird verursacht durch die Sättigung der Lauge mit Bleioxyd, so dass in Ionenzustand übergehendes Blei als Bleioxyd wieder ausfällt und in Gestalt einer Haut die Anode bedeckt; von diesem Augenblick an werden die Erscheinungen dieselben wie bei der Elektrolyse von bleioxydhaltiger Natronlauge an einer unangreifbaren Anode.

2. Elektrolyse bleioxydhaltiger Natronlauge mit unangreifbarer Anode.

Die ersten Elektrolysen bleioxydhaltiger Alkalilösungen scheinen von Becquerel[1]) und von Beetz[2]) ausgeführt worden zu sein; sie kommen zu verschiedenen Ergebnissen, indem Becquerel die auftretende anodische Fällung in der Hauptsache als Bleisuperoxydhydrat, Beetz

1) Elbs, Zeitschr. f. Elektrochemie **6**, 47; Elbs und Fischer **7**, 343.

2) Liebenow, Zeitschr. f. Elektrochemie **2**, 653.

1) Becquerel, Ann. de Chim. et de Phys. **8**, 402 (1843).

2) Pogg. Ann. 1844, 209.

als Bleioxydhydrat, gemischt mit mehr oder weniger Bleisuperoxyd, anspricht.

Eine Anzahl späterer Untersuchungen hatten lediglich elektroanalytische Zwecke im Auge und stimmen darin überein, dass eine quantitative Bestimmung des Bleis aus alkalischer Lösung auf diesem Wege unthunlich ist. Wernicke[1]) hat durch Elektrolyse einer Auflösung von Bleiacetat und Weinstein in Natronlauge einen Ueberzug von Metableisäure (Metableisuperoxydhydrat) auf der Anode erhalten; Liebenow und Strasser[2]) machen bei Gelegenheit der Elektrolyse von bleioxydhaltiger Kalilauge keine Angaben über die anodischen Produkte.

Darstellung der bleihaltigen Natronlauge. Ein rotierender, durchlöcherter Cylinder aus reinem Bleiblech wurde in 1-normaler Natronlauge mit einer Stromdichte von 1 Amp/qdm anodisch aufgelöst; als Kathodenflüssigkeit diente 1-normale Natronlauge. Bei Zimmerwärme wurde so lange elektrolysiert, bis auf der Anode schwarze Flecke auftraten, dann die Anodenflüssigkeit filtriert und in gut verstöpselten Flaschen aufbewahrt. Diese Lauge war in Bezug auf Blei durchschnittlich 0,12 normal, enthielt also etwa 12 g Blei im Liter und besass befriedigende Haltbarkeit; denn nach mehrmonatlichem Stehen hatte sich nur ein geringer Bodensatz gebildet.

Solche bleioxydhaltige Natronlauge liefert an einer blanken Platinanode bei 20° bis 25° mit einer Stromdichte bis zu 0,4 Amp/qdm elektrolysiert ohne Gasentwicklung einfach einen festhaftenden Ueberzug von Bleisuperoxyd; steigt die Stromdichte höher, so tritt, sobald der Superoxydüberzug sich ausgebildet hat, Abscheidung eines gelben Niederschlages ein unter gleichzeitiger Sauerstoffentwicklung, und steigt die Stromdichte noch weiter bis gegen 10 Amp/qdm, so beobachtet man von vornherein gleichzeitig Superoxydbildung, Abscheidung des gelben Niederschlags und Gasentwicklung. An einer Goldanode erscheint der gelbe Niederschlag und die Sauerstoffentwicklung schon bei weit niedrigeren Stromdichten als an einer Platinanode.

Das auf der Anode sitzende Bleisuperoxyd ist in allen Fällen annähernd rein und wasserfrei, obgleich drei verschiedene Formen vorkommen. Als dichte, graphitgraue Schicht überzieht es die blanke Platinanode bei sehr niederer Stromdichte; darüber lagert sich bei längerer Versuchsdauer und niedriger Stromdichte eine von oben nach unten sich ausbreitende, scharf begrenzte, sammetschwarze Schicht, bei höherer, 0,5 Amp/qdm übersteigender Stromdichte dagegen das gewöhnliche, braune Bleisuperoxyd.

Der gelbe, von der Anode bei höherer Stromdichte heruntersinkende Niederschlag besteht nach Ausweis der chemischen und mikroskopischen Untersuchung aus Bleioxyd, verunreinigt durch Bleioxydhydrat und Bleisuperoxyd.

Eingehender wurde der Einfluss der Stromdichte und der Temperatur auf das Verhältnis zwischen Bleisuperoxyd und Bleioxyd untersucht.

1. Einfluss der Stromdichte. Um zu Beginn der Elektrolyse die Anode immer in gleichem Zustande zu haben, wurden die Platinanoden stets mit einem Bleisuperoxydüberzug versehen, der bei sehr geringer Stromdichte (ungefähr 0,05 Amp/qdm) und bei Zimmerwärme durch eine mittels eines Kupfervoltameters gemessene Elektrizitätsmenge erzeugt war. Nach Ausweis von Analysen verläuft hierbei die Superoxydbildung quantitativ. Eine konstante Temperatur von 15° bis 16° lässt sich leicht aufrecht erhalten durch Anwendung einer von Kühlwasser durchflossenen Bleischlange im Kathodenraum. Der im Anodenraum entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, mit heissem Wasser ausgewaschen und samt dem auf der Anode haftenden Ueberzug mit verdünnter Salpetersäure ausgezogen. Verdünnte Essigsäure erwies sich zum Lösen des Bleioxyds ungeeignet, weil das Auswaschen des Bleisuperoxyds ungewöhnlich viel Zeit beanspruchte; vermutlich rührt dieser Uebelstand her von der Bildung von Acetaten des vierwertigen Bleis. Die Bestimmung des in der Salpetersäure gelösten Bleioxyds erfolgte als Bleisulfat; das Bleisuperoxyd wurde durch Salpetersäure und Natriumnitrit in Lösung gebracht und gleichfalls als Bleisulfat bestimmt; hierbei wird das zur ursprünglichen Präparierung der Anode aufgelagerte Bleisuperoxyd mitgewogen, kann aber, da seine Menge voltametrisch gemessen ist, abgezogen werden.

Folgende Tabelle I enthält die Versuchsergebnisse:

1) Wernicke, Pogg. Ann. **139**, 143; **141**, 111 (1870).
2) Liebenow und Strasser, Zeitschr. f. Elektrochemie **2**, 653 (1896).

Tabelle I.

	1 *Cu*	Aequ. $PbSO_4$	2 *Cu*	Stromdichte	$PbSO_4$ aus PbO	$PbSO_4$ aus PbO_2	korrig. $PbSO_4$	% Stromausbeute, berechnet auf	
								PbO	PbO_2
1	0,0430	0,2048	0,9730	9,10	1,0476	1,0848	0,8800	22,1	19,0
2	0,1457	0,6940	0,7544	4,24	1,3202	1,6202	0,9262	36,7	25,8
3	0,1207	0,5750	0,6849	2,83	1,3562	1,7283	1,1533	41,6	35,4
4	0,0633	0,3015	0,3324	0,89	1,2392	1,2089	0,9074	78,3	57,3
5	0,0817	0,3898	0,2039	0,30	0,2767	1,2158	0,8266	28,5	85,1

In der Rubrik 1 *Cu* bedeuten die Zahlen die bei der Präparierung der Anode im Kupfervoltameter niedergeschlagenen Kupfermengen, in der Rubrik 2 *Cu* dagegen das während des eigentlichen Versuches voltametrisch erhaltene Kupfer.

Je höher die Stromdichte wird, desto gröber und unebener scheidet sich die Bleisuperoxydschicht ab. Bei Elektrolyse 1 bis 4 war das Bleisuperoxyd schwarzbraun, bei Elektrolyse 5 dagegen tiefschwarz und sammetartig. Aus diesem Grunde hat, obgleich das Maass der Anodenfläche stets das nämliche war, die thatsächliche Anodenoberfläche mit der steigenden Stromstärke wohl zugenommen, und die Stromdichten waren in Wirklichkeit geringer als die berechneten.

Fig. 206.

Wenn man die berechneten Werte der Stromdichten als Abscissen und die entsprechenden Werte der Stromausbeute an Bleisuperoxyd als Ordinaten einträgt und die so erhaltenen Punkte miteinander verbindet, erhält man die hyperbelähnliche Kurve *I*, *I* in Fig. 206. Berücksichtigt man den Umstand, dass die wirkliche Stromdichte geringer als die berechnete gewesen ist, so verschiebt sich die Lage der Kurve weiter nach unten.

Die Bildung von Bleisuperoxyd nimmt also bei gleichbleibender Temperatur mit der Zunahme der Stromdichte sehr stark ab.

2. Einfluss der Temperatur. Durch Erhöhung der Temperatur wird die Bleisuperoxydbildung in sehr hohem Grade begünstigt, wie aus den Daten der untenstehenden Tabelle II hervorgeht, sowie aus der Kurve *II*, *II* (Fig. 206), wo die Prozentausbeuten an Superoxyd als Ordinaten, die Temperaturen als Abscissen aufgetragen sind.

Die Erscheinungen bei der Elektrolyse bleioxydhaltiger Natronlauge beruhen auf einer Entladung bleihaltiger Anionen. Ostwald giebt in seinen „Grundlinien der anorganischen Chemie" (1900, S. 655) an, dass diese Anionen die Zusammensetzung PbO_2'' und $HPbO_2'$ besitzen. Liebenow hat durch Elektrolyse einer bleioxydhaltigen Kalilauge[1]) nachgewiesen, dass die Lauge sich in der Umgebung der Anode an Blei anreichert, also bleihaltige Anionen dahin wandern. Er nimmt an, dass diese Anionen die Formel PbO_2'' haben und sich unmittelbar als Bleisuperoxyd PbO_2 entladen; seiner Ansicht nach würde

1) Zeitschr. f. Elektrochemie **2**, 653 (1896).

Tabelle II.

Temperatur	1 *Cu*	Aequ. $PbSO_4$	2 *Cu*	Stromdichte	$PbSO_4$ aus PbO	$PbSO_4$ aus PbO_2	korrig. $PbSO_4$	% Stromausbeute, berechnet auf	
								PbO	PbO_2
88°	0,0392	0,1867	0,6420	4,00	0,8903	1,6879	1,5012	16,1	85,4
58°	0,0414	0,1972	0,8666	4,06	0,6634	3,7220	3,5248	29,1	49,1
15,5°	—	—	—	4,00	—	—	—	37	27

Die Werte der dritten Reihe (15,5°) sind, da beim Versuch nicht genau die Stromdichte 4,00 Amp. auf 1 qdm herrschte, aus den früher erwähnten Versuchen interpoliert.

eine Bleisuperoxydanode bezüglich dieser Anionen PbO_2'' ebenso reversibel sein wie eine Zinkplatte, bezüglich Zinkionen.

Wenn man mit Hilfe der Liebenowschen Theorie die Erscheinungen bei der Elektrolyse erklären will, entsteht eine grosse Schwierigkeit. Die Versuche haben ergeben, dass ausser Bleisuperoxyd auch Bleioxyd und Sauerstoff an der Anode entstehen. Für diese Thatsache genügt auch nicht die Annahme von Foerster[1]) (bei Besprechung der Beetzschen Versuche), dass die Bleioxydabscheidung auf einer Veränderung des Lösungsvermögens der Lauge für Bleioxyd durch Wegwanderung der Natriumionen beruhe, als Erklärungsgrund. Da die bleiige Säure sehr schwach ist, sind ihre Salze in hohem Grade hydrolysiert; die Anzahl der Plumbitanionen muss deshalb sehr klein sein und der Stromdurchgang grösstenteils von den $Na^{\cdot}$- und OH'-Ionen besorgt werden. Nun ist die Beweglichkeit des Na-Ions 43,55 und diejenige des OH-Ions 172 bei 18⁰[2]). Es wandert also, wenn im Beginn der Elektrolyse nur Bleisuperoxyd gebildet wird, für jedes Gramm-Aequivalent Bleisuperoxyd $\frac{43{,}55}{172 + 43{,}55}$ Gramm-Aeqivalent Natrium weg; die Verarmung an Blei ist somit viel grösser als an Natrium und die gelbe Fällung kann darum nicht durch Uebersättigung an Bleioxyd verursacht sein. Folglich lässt sich die Ausfällung von Bleioxyd nur durch Entladung bleioxydhaltiger Anionen in Form von Bleioxyd und Sauerstoff erklären und das Bleisuperoxyd muss durch einen sekundären Prozess entstehen. Hierfür spricht auch, dass die Prozentzahl des Stromanteils, der zur Bildung von Bleisuperoxyd verbraucht wird, mit steigender Temperatur in hohem Grade zunimmt[3]) und dass ferner die Ausbeute an Bleisuperoxyd bei konstanter Temperatur und steigender Stromdichte stark abfällt, ein Beleg, dass die Geschwindigkeit, mit welcher Bleisuperoxyd gebildet wird, eine beschränkte ist. Jedenfalls können die beobachteten Erscheinungen nicht auf Verarmung an bleihaltigen Anionen bei der Anode zurückgeführt werden, da bei einer Stromdichte von 4 Amp/qdm die dort vorhandene Bleimenge ausreicht, um bei 88⁰ eine Ausbeute an Bleisuperoxyd von 85,4 % zu liefern, während bei 15,5⁰ nur 27 % entstanden sind.

Die Elektrolysen haben oft ergeben, dass die Summe der berechneten prozentischen Stromausbeute an Bleisuperoxyd und Bleioxyd grösser als 100 ist. Nimmt man an, dass die bleihaltigen Anionen, entsprechend der Formel PbO_2'', zwei negative Ladungen enthalten, so lässt sich dieser Umstand nicht erklären; er wird aber sofort verständlich, wenn man wie Ostwald[1]) der Mehrheit dieser Anionen die Formel $HPbO_2'$ zuschreibt. Denn in diesem Falle braucht für jedes durch Entladung erzeugte Bleioxydmolekül nur eine Ladung abgegeben zu werden, und die erforderliche Strommenge beträgt nur die Hälfte der den Tabellen zu Grunde gelegten Werte. Die Entladung verläuft nach dem Schema:

$$2\,HPbO_2' = 2\,PbO + O + H_2O.$$

Werden also die Werte der Tabellen durch 2 dividiert und die erhaltenen Prozentzahlen der Stromleistung in Fig. 206 in die Verlängerung der entsprechenden Werte für PbO_2 eingetragen, so erhält man durch Verbindung der Punkte die Kurven *III*, *III* und *IV*, *IV*. Der noch überschüssige Rest des Stromes hat zur Entladung von Hydroxylionen gedient.

Zur Erklärung der beschriebenen qualitativen Beobachtungen wird man Unterschiede in den

1) Zeitschr. f. Elektrochemie **3**, 525 (1897).

2) Arrhenius, Lehrbuch der Elektrochemie 1901, 136.

3) Ebenda, S. 269

1) Ostwald, Grundlinien der anorganischen Chemie 1900, 561 und 655.

Anmerkung. Unsere Untersuchungen waren Ende 1901 abgeschlossen; in seiner schönen, in der Zeitschr. f. anorg. Chemie **30**, 289—324 (1902) veröffentlichten Arbeit vertritt A. Hantzsch eine neue Auffassung der Konstitution bleihaltiger Alkalilösungen und giebt dem Anion die Struktur $Pb{\begin{smallmatrix}\diagup H\\ =O\\ \diagdown O'\end{smallmatrix}}$, entsprechend dem Ameisensäure-Anion $C{\begin{smallmatrix}\diagup H\\ =O\\ \diagdown O'\end{smallmatrix}}$. Unsere Darlegungen werden dadurch nicht berührt; sie gehen von dem einwertigen Anion $HPbO_2'$ aus, dessen Formel sich eben so gut in die Strukturformel des Bleiameisensäure-Anions $Pb{\begin{smallmatrix}\diagup H\\ =O\\ \diagdown O'\end{smallmatrix}}$ wie in die des isomeren Anions $Pb{<}{\begin{smallmatrix}OH\\ O'\end{smallmatrix}}$ auflösen lässt. Beiden bleihaltigen Anionen entspricht das Bleioxyd PbO, wie der Ameisensäure das Kohlenoxyd CO.

Geschwindigkeiten annehmen müssen, mit welchen das Anodenmaterial den Sauerstoff mit dem für die Bildung von Bleisuperoxyd erforderlichen Druck okkludiert und dann wieder an das Bleioxyd abgiebt. Bei blankem Platin und mässiger Stromdichte würde der Verlauf folgendermaassen sein: Solange das Platin noch mit der Lösung in Berührung steht, ist die Geschwindigkeit, mit welcher Bleisuperoxyd gebildet wird, gross genug, um allein den Stromdurchgang zu besorgen. Die für Bleisuperoxydbildung erforderliche Spannung ist, wie später gezeigt wird, bei Zimmerwärme um 0,23 Volt niedriger als die für Entladung von Bleioxyd und Sauerstoff, weshalb eben die Erzeugung dieser Produkte unterbleibt. Wenn dagegen die gebildete Bleisuperoxydschicht den Zutritt der Lösung zum Platin hindert, so genügt die Geschwindigkeit, mit welcher Bleisuperoxyd an einer Bleisuperoxydanode gebildet wird, nicht mehr, um den ganzen Stromdurchgang zu vermitteln. Es gelangen also Anionen zur Entladung, die eine höhere Haftintensität haben, nämlich die vorhandenen Plumbit- und Hydroxylionen in der Art, dass Bleioxyd und Sauerstoff auftreten. Steigt die Stromdichte sehr hoch, so dass auch die Bildungsgeschwindigkeit von Bleisuperoxyd an blankem Platin nicht mehr ausreicht, um den ganzen Stromdurchgang zu übernehmen, so entsteht von Beginn an neben Bleisuperoxyd Bleioxyd und Sauerstoff.

Man kann auch die Bildung von Bleisuperoxyd auf Reaktionen von zwei- und vierwertigen Bleikationen zurückführen [1]). Das Bleisuperoxyd würde dann dadurch entstehen, dass die vorhandenen zweiwertigen Bleikationen noch zwei positive Ladungen aufnehmen und in vierwertige übergehen, die sich sofort mit Hydroxylionen zu Bleisuperoxyd verbinden. Nach Maassgabe des Verbrauchs der zweiwertigen Kationen würden sie sich durch Zerfall der Plumbitanionen neu bilden. Die Geschwindigkeit dieser Neubildung müsste beschränkt sein und deshalb bei höherer Stromdichte nicht ausreichen, um als einzigen anodischen Vorgang die Bleisuperoxydbildung zu gestatten; es käme also auch zu einer Entladung von Anionen, d. h. zur Bildung von Bleioxyd und Sauerstoff. Nach dieser Erklärungsweise ist es jedoch schwer verständlich, weshalb die Erscheinungen bei einer Anode aus Platin, einer aus Gold und einer aus Bleisuperoxyd verschieden sind; man sieht sich zu der Annahme gezwungen, dass die zweiwertigen Bleikationen zwei weitere positive Ladungen leichter von einer Platinanode aufnehmen als von einer aus Gold oder aus Bleisuperoxyd.

1) Foerster, Zeitschr. f. Elektrochemie 3, 525 (1897).

3. Zersetzungsspannungen bleioxydhaltiger Natriumhydroxydlösung.

Die Anordnung des Messapparates zeigt Fig. 207.

S: Gefäss mit der zu untersuchenden Lösung, darein tauchend ein Thermometer und ein Glasrohr mit eingeschmolzenem Platindraht, zur Temperaturregulierung umgeben mit einem Becherglas voll Wasser.

Fig. 207.

T: Becherglas mit 1-normaler *KCl*-Lösung; eintauchend in die mit tierischer Blase gedeckte Mündung des Gefässes.

B: gefüllt mit gesättigter Bleinitratlösung und verschlossen durch einen Stöpsel, der einen Stab aus reinem Blei trägt.

C: Gefäss mit einer Kalomel-Normalelektrode, durch ein mit Blase verschlossenes Rohr verbunden mit dem Becherglas *T*.

G: Spiegelgalvanometer mit einem Widerstand von 216,2 Ω und einem Reduktionsfaktor von $2{,}8 \cdot 10^{-8}$.

M, *W* und *R*: Widerstände.

N: Weston-Normalelement.

V: Walzenbrücke mit 100 Windungen.

A: Akkumulator.

1. Zersetzungsspannung der bleioxydhaltigen Natronlauge bei Verwendung einer Platinspitze als Anode. Die nachstehende Tabelle III enthält einige Versuchsergebnisse bei $M = 50\,\Omega$ und $W = 0$. Die Bestimmungen sind so gemacht, dass *V* zuerst auf 0 eingestellt und das Galvanometer abgelesen wurde; dann folgte eine ganze Umdrehung von *V* sowie die zugehörige Ablesung des Galvanometers u. s. w. Nullpunkt der Skala = 500. Temperatur: 20°. *W*: Anzahl der eingeschalteten Windungen von *V*; *A*: Ablesungen.

Die Spannung des Akkumulators betrug im Mittel 1,986 Volt, und die entnommene Spannung wird also für jede Drehung der Walze um 0,0199 Volt vermehrt. Die E. M. K. des Systems $C - B$ wurde durch viele Messungen zu 0,445 Volt festgestellt; da das Einzelpotential der Normalelektrode $C = -0{,}560$ Volt ist, beträgt das Potential der Messelektrode Pb | konz. $Pb(NO_3)_2$ $-0{,}115$ Volt; es wirkt also in derselben Richtung wie die entnommene Akkumulatorspannung. Die Tabelle III ist durch die Kurve *I* in Fig. 208 graphisch dargestellt. Die entnommenen Spannungen sind als Abscissen und die entsprechenden Ausschläge am Galvanometer als Ordinaten eingetragen. Man sieht, dass bei

Tabelle III.

W	*A*	*W*	*A*	*W*	*A*	*W*	*A*	*W*	*A*	*W*	*A*
0	495,0	10	498,8	20	500,2	30	500,0	40	502,0	50	686
1	7,0	11	9,0	21	0,8	31	0,2	41	17	51	96
2	7,8	12	9,2	22	0,2	32	0,0	42	27	52	707
3	8,0	13	9,6	23	0,2	33	0,2	43	38	53	19
4	8,0	14	9,0	24	0,0	34	0,0	44	48	54	31
5	8,2	15	9,0	25	0,0	35	0,0	45	60	55	44
6	8,8	16	9,0	26	0,2	36	0,2	46	72	56	58
7	9,0	17	9,5	27	0,0	37	0,2	47	86	57	71
8	8,8	18	9,8	28	0,2	38	0,2	48	661	58	85
9	8,5	19	500,0	29	0,0	39	0,5	49	73	59	802

einer Spannung von $39 \times 0{,}0199$ Volt $= 0{,}775$ Volt (Einzelpotential $= 0{,}775 - (-0{,}115) = 0{,}890$ Volt) ein steiler Anstieg der Kurve beginnt. Bei etwa 40 Windungen überzog sich die Platinspitze mit einer schwarzen Haut von Bleisuperoxyd; der scharfe Knick kennzeichnet somit die Bildungsspannung des Superoxyds. Auffallend ist, dass die Kurve *I* bei 0,93 Volt schroff steigt und später wieder dieselbe Neigung wie vorher annimmt, eine Erscheinung, die sich bei allen Versuchen wiederholt hat und davon herrühren muss, dass der Stromdurchgang bei einer Bleisuperoxyd-

Fig. 208.

Elektrode leichter vor sich geht als bei einer Platinelektrode; diese Frage wird später näher besprochen.

Bei verschiedenen Temperaturen wurden solche Bestimmungen derart vorgenommen, dass *v* zuerst auf eine Windungszahl *Z* eingestellt wurde, bei welcher ein sehr kleiner Galvanometerausschlag entstand. Während zehn Minuten wurde *v* in dieser Stellung gelassen und in der Zwischenzeit der Ausschlag alle zwei Minuten abgelesen. Diese Bestimmungen wurden in verschiedenen Lagen von *v* gemacht, bis es sich zeigte, dass der Ausschlag auf Grund der Bildung von Bleisuperoxyd während der Zehn-Minutenperiode sich zu vergrössern begann. Bei den

Tabelle IV.

Nummer	Temperatur	Z	Galvanometerausschlag nach Anzahl Minuten						E	B	P
			0	2	4	6	8	10			
1	1°	38	501,0	500,2	500,2	500,2	500,2	500,2	1,967	0,39 E = 0,767	0,882
		39	500,4	500,5	500,8	501,2	501,7	502			
		40	503,5	508	513	518	—	—			
2	20°	36	503,5	501,0	500,5	500,3	500,3	500,2	1,980	0,37 E = 0,733	0,848
		37	500,2	500,2	500,2	500,4	500,6	500,8			
		38	500,8	501,0	502,2	503,2	503,5	503,2			
		39	504	505,8	506	506,5	508	514			
3	46°	32	501,5	501,0	501,0	501,0	501,0	501,0	1,967	0,33 E = 0,649	0,764
		33	501,2	501,2	501,4	503	506,2	515,5			
		34	524,5	532	—	—	—	—			
4	65°	29	—	503,0	502	501,2	501,0	501,0	1,963	0,31 E = 0,609	0,724
		30	501,5	501,2	501,0	501,0	501,0	501,0			
		31	501,5	501,8	503,0	504,5	506,0	508,0			
		32	512,5	517,0	523,5	529,5	533	536			
5	85°	27	—	504,0	502,5	502,5	502,0	502,0	1,967	0,29 E = 0,570	0,685
		28	503,0	503,5	503,8	503,4	503,0	502,8			
		29	504,0	504,0	504,5	504,8	504,5	504,5			
		29,5	505,2	505,5	507,0	507,8	508,8	510,0			
		30	513,0	515,5	518	522,0	526,0	531,0			

Versuchen war $W = 10000\ \Omega$, $M = 5000\ \Omega$; Nullpult = 500.

Fig. 209.

Tabelle IV enthält das Beobachtungsergebnis. Unter Z steht die Anzahl jeweils eingeschalteter Drahtwindungen von V, unter E die mittlere Spannung des Akkumulators während des Versuchs, unter B die entnommene Spannung bei Eintritt der Bildung von Bleisuperoxyd (d. h. bei Vergrösserung des anfänglichen Ausschlags) und unter P das zugehörige Einzelpotential von S (— 0,115 Volt = Einzelpotential der Messelektrode B).

Die so gefundenen, zur Bildung von Superoxyd erforderlichen Einzelpotentiale sind selbstverständlich durchweg zu hoch, und zwar kann der Fehler so gross sein, wie die Spannungsänderung 0,02 Volt bei einer ganzen Umdrehung von V.

Fig. 209 veranschaulicht ein Koordinatensystem, worin die Temperaturen als Abscissen und die Superoxyd-Bildungspotentiale als Ordinaten eingetragen sind. Die erhaltene Kurve hat bei 20° eine kleine Krümmung nach oben, die vermutlich von Versuchsfehlern herrührt. Dass das Bildungspotential des Bleisuperoxyds mit der Temperatur so stark abfällt, ist eine weitere Stütze für unsere Auffassung, dass die Bildung des Superoxyds sekundärer Natur ist und nicht auf einer direkten Entladung von „Bleisuperoxydanionen" beruht. Denn dieser Abfall steht damit in bestem Einklang, dass die direkt entladenen Anionen $HPbO_2'$ in PbO, O und H_2O zerfallen und sekundär das PbO zu PbO_2 oxydiert wird; die Sauerstoffpolarisation der Anode kann sich nicht zu voller Höhe entwickeln, weil eine Depolarisation, eben die Bleisuperoxydbildung, eintritt, und diese Depolarisation wird durch Temperaturerhöhung befördert.

2. Erforderliche Spannung zur Abscheidung von Bleioxyd und Sauerstoff auf einer mit Bleisuperoxyd überzogenen Platinspitze. Bei den erwähnten Versuchen wurde oft beobachtet, dass bei höheren Spannungen um die schon mit Superoxyd bedeckte Anode gelbe, von Gasbläschen durchsetzte Partikelchen sich bildeten; dieses gelbe Anodenprodukt ist, wie früher erwiesen, Bleioxyd. Da

die Stromdichte bei diesen Versuchen gering war, gelang es nicht, diese Bildung auf blankem Platin hervorzurufen; auch auf einer Bleisuperoxydspitze tritt die Bleioxydfällung nur dann deutlich ein, wenn die Spitze sehr klein ist (Draht von 1 mm Durchmesser, dicht am Glas abgeschnitten) und die Anodenlösung gekühlt wird. (Ueber Einfluss von Stromdichte und Temperatur vergl. S. 761 u. 762.) Bei den Versuchen wurde auf eine gewisse Windungszahl eingestellt und dann der Strom geschlossen; die Spitze überzog sich mit einer schwarzbraunen Haut. Da diese Bleisuperoxydschicht, wenigstens anfänglich, sehr dünn war, beeinträchtigte die dadurch bewirkte Oberflächenvergrösserung die Bleioxydbildung nicht. Bei den ersten Versuchen trat die gelbe Fällung nach kurzer Zeit deutlich hervor. Als die Spannung dann weiter vermindert wurde, blieb eine an der Spitze haftende gelbe Fällung aus, aber auf dem untersten, gewölbten Teil des die Anodenspitze tragenden Glasrohres hatte sich eine gelbe Haut angesetzt. Wie besondere Versuche gezeigt haben, kann das Bleioxyd von dem gleichzeitig entwickelten Sauerstoff leicht hoch hinauf mitgerissen werden, und die erwähnte Haut muss auf solche Weise entstanden sein. Bei noch niedriger Spannung war eine solche, äusserst dünne Haut nur noch unter dem Mikroskop wahrnehmbar, und als schliesslich die Spannung abermals um 0,02 Volt vermindert wurde, blieb die Erscheinung ganz aus. Die zur Erzeugung von Bleioxyd und Sauerstoff erforderliche Spannung muss also zwischen den beiden zuletzt entnommenen Spannungen liegen; diese betrugen 0,976 und 0,956 Volt. Die Elektrode B war vor dem Versuche neu hergestellt und wurde später durchweg benutzt; die E. M. K. des Systems $C — B$ erwies sich während der ganzen Zeit konstant (die Bleielektrode wurde oft herausgenommen und gereinigt). Als Mittelwert aus 20 Bestimmungen ergab sich 0,442 Volt. Das Einzelpotential von B ist also 0,442 — 0,560 = — 0,118 Volt gewesen. Wenn dieses Einzelpotential von den erwähnten Spannungen subtrahiert wird, erhält man die Einzelpotentiale der Elektrode S; diese betragen also:

(1) 0,976 — (— 0,118) = 1,094 Volt,

(2) 0,956 — (— 0,118) = 1,074 Volt.

Das Einzelpotential für Entladung von Sauerstoff aus Alkalilaugen und aus Sauerstoffsäuren ist nach Untersuchungen von Glaser[1]) und Bose[2]) 1,08 Volt. Dieser Wert liegt mitten zwischen den beiden gefundenen Grenzwerten, und daraus darf man schliessen, dass die Entladung von Plumbitanionen als Bleioxyd und Sauerstoff auf einer Bleisuperoxydanode bei demselben Einzelpotential stattfindet, wie die Entladung der übrigen Sauerstoffsäure-Anionen auf einer Platinelektrode.

3. Zersetzungsspannung der bleioxydhaltigen Natronlauge unter Benutzung einer Bleisuperoxydanode. Die Versuchsreihe 1 hat erwiesen, dass die Stromstärke plötzlich steigt, sobald sich die Platinspitze mit Bleisuperoxyd bedeckt hat. Dieses Verhalten deutet an, dass der erste Stromdurchgang bei einer Superoxydelektrode bei tieferer Spannung stattfindet als bei einer Platinelektrode. Zur Bestätigung dieser Annahme wurde die als Anode benutzte Platinspitze erst mit Superoxyd überzogen durch Elektrolyse bleioxydhaltiger Natronlauge; hierbei wurde die Spannung so niedrig (0,90 Volt) gehalten, dass Bildung von Bleioxyd nicht stattfinden konnte. Bei den Messungen war die nämliche Schaltung wie vorher angewendet; die Widerstände M und W betrugen 9750 Ω, bezw. 100000 Ω; der Nullpunkt der Skala lag auf 500, die Temperatur war 20°. Von 20 Windungen an wurde durch Drehung des Cylinders V die Anzahl der eingeschalteten Windungen allmählich vermehrt. Bald entstand dabei ein positiver Ausschlag (grösser als 500), der nach einiger Zeit abnahm und schliesslich in einen unbedeutenden negativen überging. Der Punkt, bei dem er auf wenig mehr als 500 stehen blieb, ist als Zersetzungspunkt angesehen. Es erwies sich als sehr schwierig, den Zersetzungspunkt genau zu ermitteln, und die Bestimmungen haben Werte ergeben, die unter sich bis zu 0,03 Volt abweichen; auf die Ursache hiervon kommen wir später zurück. Die gemessenen Spannungen waren:

0,419 0,414 0,437 0,440 0,441 0,448 Volt.

Der Mittelwert dieser Bestimmungen ist 0,433 Volt, und da das Einzelpotential der Mess-

1) Zeitschr. f. Elektrochemie 4, 355, 373, 424.
2) Zeitschr. f. Elektrochemie 5, 153.

Tabelle V.

W	A	W	A	W	A	W	A	W	A	W	A	W	A
0	397	8	453	16	489,5	24	500,8	32	510,3	40	545	48	639
1	405	9	59	17	91,5	25	2	33	11,8	41	56	49	60
2	11	10	65	18	93,8	26	3	34	13,2	42	67	50	82
3	20	11	71	19	95	27	4,4	35	15	43	78,5	51	704
4	27	12	75,5	20	96,6	28	5,6	36	17,2	44	87,8	52	28
5	33	13	80	21	97,8	29	6,8	37	21	45	96,8	53	54
6	39	14	84	22	99	30	7,8	38	29	46	610	54	80
7	46	15	87	23	500	31	9	39	35	47	28	55	807

Nullpunkt der Skala 499,5; Temperatur 20°.

elektrode $B = -0{,}118$ Volt ist, beträgt das Einzelzersetzungspotential 0,551 Volt.

Um die Form der Kurve zu finden, die den Zusammenhang zwischen Spannung und Stromstärke (Galvanometerausschlag) zeigt, wurde unter Verwendung einer Bleisuperoxydanode der nämliche Versuch gemacht, wie er in 1 beschrieben ist. Obenstehende Tabelle V enthält das Ergebnis.

Die mittlere Spannung des Akkumulators während des Versuches betrug 1,971 Volt; für jede Umdrehung von V wächst also die entnommene Spannung um 0,0197 Volt. In Fig. 208, Kurve *II* sind die erhaltenen Werte so eingetragen, dass die entnommenen Spannungen als Abscissen, die entsprechenden Galvanometerausschläge als Ordinaten gewählt sind. Zahlreiche Bestimmungen haben annähernd dieselbe Form der Kurve gegeben; sie geht von einem ganz grossen negativen Ausschlag allmählich zur Null-Linie und schneidet diese bei einer Spannung von etwa 0,45 Volt; weiterhin ist die Steigung der Kurve zuerst sehr schwach; bei einer Spannung von etwa 0,73 Volt zeigt sie einen sogen. Knickpunkt, indem sie hier viel steiler zu steigen beginnt. Dieser Punkt liegt in der Nähe des Knickpunktes der Kurve *I* und ist wahrscheinlich auf die nämliche Ursache wie dieser zurückzuführen, nämlich auf die Bildung von Bleisuperoxyd. Er stimmt gut mit dem durch genauere Messungen ermittelten Punkt 0,733 Volt.

Der Strom, der zwischen 0,450 und 0,733 Volt hindurchfliesst, lässt sich am einfachsten als ein starker Reststrom erklären. Danach würde Bleisuperoxyd das Vermögen haben, Sauerstoff zu okkludieren, was ja auch schon bei der Erklärung des Anodenvorganges im vorigen Abschnitt aus triftigen Gründen angenommen wurde. Auf diese Eigenschaft führen ja auch einige Autoren den plötzlichen starken Anstieg der Ladekurve des Bleiakkumulators von 2,4 auf 2,6 Volt zurück. Jedenfalls erklärt die Annahme die Schwierigkeit bei den vorigen Bestimmungen der Zersetzungspunkte; denn die Superoxydelektrode muss sich erst mit Sauerstoff sättigen, und der Sättigungspunkt ist schwer festzustellen.

Niemals ist bei irgend einem Versuche bei Spannungen unter 1 Volt Gasentwicklung beobachtet worden. Die schroffe Steigung der Kurve *I* (Fig. 208) bei 0,94 Volt findet nunmehr auch ihre Erklärung: Sobald eine hinreichende Menge Bleisuperoxyd sich gebildet hat, wächst die Stromstärke auf Grund des starken Reststroms.

Wenn die Annahme zutrifft, dass der erste erhebliche Stromdurchgang von der Natur eines Reststroms ist, muss auch bei Verwendung reiner Natronlauge als Anodenflüssigkeit die nämliche Erscheinung auftreten. Das ist auch der Fall. Die Untersuchung wurde ganz wie die vorige ausgeführt und bot die nämlichen Schwierigkeiten. Die Superoxydelektrode wurde nach ihrer Herstellung gründlich mit verdünnter Essigsäure und mit reinem Wasser ausgewaschen. Folgende Zersetzungsspannungen wurden gemessen:

0,443 0,485 0,462 0,475 0,473 Volt;
Mittelwert = 0,466 Volt.

Hieraus erhält man, durch Abzug des Einzelpotentials der Messelektrode, $-0{,}118$ Volt, das Einzelzersetzungspotential 0,584 Volt. Da aus der Anodenflüssigkeit keine andern Anionen als Hydroxylionen sich zur Entladung darbieten, muss der Zersetzungspunkt durch Entladung dieser Ionen hervorgerufen und der Stromdurchgang verursacht sein durch Ersatz des von der Anode wegdiffundierenden Sauerstoffs durch Entladung neuer Hydroxylionen.

Die gefundenen Einzelzersetzungspotentiale der bleioxydhaltigen und der reinen Natronlauge unterscheiden sich um 0,03 Volt. Dieser Unterschied ist ein wenig zu gross, um nur aus den

allerdings erheblichen Versuchsfehlern und aus der Anwesenheit der Plumbitanionen im ersten Falle erklärt zu werden.

4. Polarisation einer Bleisuperoxydanode in 1-normaler Natronlauge. Der Zweck dieser Versuchsreihe war die Feststellung, ob der von der Superoxydanode okkludierte Sauerstoff, wie es nach der Annahme eines Reststromes zu erwarten ist, seinen Druck bei höheren Spannungen als der Zersetzungs-Spannung noch mehr vergrössert. Die Untersuchung wurde so ausgeführt, dass das System $S - B$ erst mit einer gewissen Spannung polarisiert (Stromkreis *a c d e i l m o r q s v*) und dann die Stärke der Polarisation mittels Entladung durch den Stromkreis *e d g p r o m l i* gemessen wurde. Bei der Ladung war W ausgeschaltet; der Wert von M findet sich jeweils in der Tabelle. Das Galvanometer wurde anfänglich alle zwei Minuten abgelesen, nach zehn Minuten alle fünf Minuten, bis der Ausschlag konstant geworden war. Bei der Entladung war immer $M = 50\ \Omega$ und $R = 100000\ \Omega$; das Galvanometer wurde anfänglich von Minute zu Minute, nach fünf Minuten alle fünf Minuten bis zum Eintritt der Konstanz abgelesen. Vor und nach jeder Bestimmung geschah eine Messung der Spannung des Akkumulators mittels des Normalelementes. In der Tabelle VI sind folgende Beziehungen verwendet:

Die Windungszahl von V für Kompensation des Normalelementes . . . a,
Die Windungszahl von V beim Polarisieren . . . . Z,
Die dabei entnommene Spannung $\left(\frac{Z}{a} \times 1{,}019\right)$ . . . . e,
Der Ausschlag des Galvanometers . . s,
Der Nullpunkt der Skala . . . . . o,
Die Anzahl der Minuten vom Stromschluss bis zur Ablesung . . . . m.

Untenstehende Tabelle VI giebt das Resultat an.

Ladungserscheinungen. Da die Zersetzungs-Spannung der untersuchten Kombination bei etwa 0,466 Volt liegt, entsprechend einer Windungszahl von $V = 23$, so sind bei der Ladung die Ausschläge für $Z = 10$ negativ, für $Z = 30$ und mehr positiv gewesen; im ersten Falle sinkt der anfänglich grosse negative Ausschlag rasch herunter und verkleinert sich dann weiterhin langsam. Der Strom muss auf Kosten vorhandenen Superoxyds entstanden sein, da ja die Gegenelektrode und der Akkumulator einen Strom in entgegengesetzter Richtung durchzutreiben suchen; in dem Maasse, wie Superoxyd zu Oxyd reduziert wird, nimmt die Stromstärke ab, wahrscheinlich im wesentlichen durch Erhöhung des Widerstandes. Da die Elektrode an Superoxyd etwas verarmt war, wurde vor dem nächsten Versuch während einer halben Stunde ein Strom durch $S - B$ getrieben, um das gebildete Oxyd in Superoxyd überzuführen. Zur Entfernung des dabei absorbierten Sauerstoffs wurde vorher das System $S - B$ durch R entladen, bis der Galvanometerausschlag nach 20 Minuten konstant (443) wurde. Der grosse Widerstand des Stromkreises, 100000 Ω, macht,

Tabelle VI.

$Z = 0$ Entladung unpolarisiert $O = 499$		$Z = 10$ $a = 51{,}42$ $e = 0{,}198$				$Z = 30$ $a = 51{,}35$ $e = 0{,}595$				$Z = 40$ $a = 51{,}30$ $e = 0{,}795$				$Z = 50$ $a = 51{,}38$ $e = 0{,}992$				$Z = 60$ $a = 51{,}50$ $e = 1{,}187$				$Z = 70$ $a = 51{,}83$ $e = 1{,}354$			
		Ladung $O = 499$ $M = 20$		Entladung $O = 500$		Ladung $O = 501{,}2$ $M = 5000$		Entladung $O = 498{,}7$		Ladung $O = 502$ $M = 250$		Entladung $O = 500$		Ladung $O = 500{,}5$ $M = 50$		Entladung $O = 499$		Ladung $O = 504$ $M = 20$		Entladung $O = 498{,}5$		Ladung $O = 502$ $M = 5$		Entladung $O = 498$	
m	*s*	*m*	*s*	*m*	*s*	*m*	*s*	*m*	*s*	*m*	*s*	*m*	*s*	*m*	*s*	*m*	*s*	*m*	*s*	*m*	*s*	*m*	*s*	*m*	*s*
0	440	0	—	0	—	0	610	0	435	0	—	0	424,6	0	721	0	417	0	—	0	412,2	0	—	0	413
1	441,5	2	230	1	455,2	2	545	1	440	2	592	1	430	2	536	1	424	2	—	1	418	2	—	1	420
2	442,2	4	236,5	2	453	4	519	2	443	4	556	2	437,5	4	524	2	432	4	—	2	425,5	4	623	2	427
3	442	6	250	3	454,5	6	521	3	443	6	544,5	3	438,5	6	519	3	436,8	6	—	3	429,5	6	628	3	431,8
4	442	8	281	4	452,2	8	522	4	443	8	536	4	439,5	8	520,2	4	440	8	680	4	431,2	8	629	4	433,5
5	441,8	10	413	5	453,2	10	519,5	5	443,2	10	533,5	5	444	10	518	5	441,5	10	668	5	434,5	10	626	5	434
10	441,4	15	441	10	453,2	15	516,5	10	443	15	527	10	445,5	15	515	10	445	15	655	10	438,5	15	-	10	440,2
15	441,3	20	446,2	15	453,8	20	512,5	15	441	20	525	15	443	20	512,2	15	444,5	20	657	15	441	20	—	15	443
20	442,2	25	443,5	20	453,4	25	510,5	20	440,5	25	523	20	443,5	25	511,5	20	444	25	660	20	441	25	—	20	444,5
25	441,8	30	451	25	455	30	509	25	442	30	519	25	443,5	30	510	25	443,5	30	658	25	441	30	—	25	442
30	442	35	452	30	455,8	35	508,5[1]	30	443	35	518,5	30	444	35	510,5	30	443	—	—	30	443,8	35	609	30	443
—	—	—	—	—	—	—	—	35	444	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	35	444	40	610	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	40	443,5	—	—	—	—

1) Der Ausschlag ging nach 45 Minuten auf 505 herunter und blieb hierbei noch nach 60 Minuten stehen.

dass der Ausschlag nach dem Verschwinden des Sauerstoffes nur sehr langsam sinkt und nur ganz wenig Superoxyd verbraucht wird. Als Beleg hierfür wurde einmal die Entladung während einer vollen Stunde fortgesetzt; inzwischen hatte sich der Ausschlag nur um zwei Skalenteile vermindert.

Bei allen übrigen Versuchen stimmen die Ladungsergebnisse darin überein, dass die Ausschläge von einem anfänglich grossen Wert auf einen niedrigeren, schliesslich konstant bleibenden, herabsinken. Die Erscheinung muss daher rühren, dass die Anode zu Beginn Sauerstoff absorbiert; in dem Maasse, als die weitere Absorptionsfähigkeit sich vermindert, sinkt die Stromstärke, bis der Gleichgewichtszustand erreicht ist, wo nur der von der Anode durch Diffusion oder Gasentwicklung verschwindende Sauerstoff durch Entladung neuer Hydroxylionen ersetzt wird.

Um diese Ausschläge, vom Nullpunkt aus gerechnet, vergleichen zu können, müssen sie auf dieselbe Empfindlichkeit des Galvanometers umgerechnet werden. Wenn diese Rechnung für $M = 50\ \Omega$ ausgeführt wird (Widerstand des Galvanometers 216,2 Ω), so erhält man:

$Z =$	10	30	40
$a_{\text{abgelesen}} =$	-47	$+7,3$	$+16,5$
$a_{\text{umgerechnet}} =$	$-104,3$	$+1,4$	$+5,8$
$Z =$	50	60	70
$a_{\text{abgelesen}} =$	$+10$	$+154$	$+108$
$a_{\text{umgerechnet}} =$	$+10$	$+341,6$	$+897,4$.

Bei etwa 50 Windungen nehmen die Ausschläge ($a_{\text{umgerechnet}}$) bedeutend an Grösse zu; die Spannung ist hier 0,992 Volt gewesen und somit das Einzelpotential 0,992 — (— 0,118) = 1,11 Volt. Dieses Einzelpotential stimmt mit dem für Sauerstoffentwicklung auf Platinanoden (1,08 Volt) ziemlich gut überein, besonders wenn man berücksichtigt, dass der Knickpunkt keineswegs genau ermittelt worden ist. Sauerstoffentwicklung tritt also auf einer Bleisuperoxydanode bei der nämlichen Spannung wie auf einer Platinanode ein. Früher hat sich durch genaue Messung ergeben, dass das Entladungspotential von Plumbitanionen auf einer Bleisuperoxydanode gleichfalls 1,08 Volt beträgt. Der erste schwache Strom bei $Z = 30$ bis zu $Z = 50$ muss also, entsprechend der früheren Annahme, ein Reststrom sein.

Entladungserscheinungen. Die erste Spalte der Tabelle VI ($Z = 0$) enthält die Ausschläge bei Entladung (sekundärer Stromkreis) mit unpolarisierter Superoxydelektrode; nach einigen Minuten haben sie den fast konstanten Wert 442 angenommen. Die E. M. K., die diesen Ausschlag verursacht, muss vom Superoxyd herstammen, da ja die Gegenelektrode $Pb \mid Pb(NO_3)_2$ einen positiven Ausschlag zu geben strebt. Bei $Z = 10$ sind die Entladungsausschläge kleiner als vorher, weil, wie früher erläutert, die Superoxydelektrode inzwischen an Superoxyd etwas erschöpft war. Es ist zu bemerken, dass während der Ladung jeweils der äussere Widerstand nur wenige Ω, bei der Entladung dagegen 100000 Ω betrug.

Bei 30, 40, 50 und 60 Windungen (Z) werden die ersten Ausschläge immer grösser, bei $Z = 70$ dagegen bleibt der erste Ausschlag fast derselbe wie bei $Z = 60$. Daraus ergiebt sich, dass mit wachsender Spannung die Stärke der Polarisation, das ist hier der Druck des okkludierten Sauerstoffes, immer wächst, bis bei etwa 50 Windungen Gasentwicklung eintritt und von da ab die Polarisation einen fast konstanten Wert annimmt. Der okkludierte Sauerstoff wird ziemlich rasch verbraucht, und das Galvanometer zeigt immer, ausgenommen für $Z = 10$, denselben schliesslichen Ausschlag, der von der unpolarisierten Bleisuperoxydelektrode herstammt und der also einem der Superoxydelektrode eigenen Einzelpotential zuzuschreiben ist.

Um zu entscheiden, ob die Platinspitze bei diesen Erscheinungen eine Rolle spielen kann, wurden die nämlichen Bestimmungen mit der reinen Platinspitze in 1-normaler Natronlauge gemacht. In der Tabelle VII, welche die Ergebnisse veranschaulicht, sind nur die schliesslich konstanten Ausschläge bei der Ladung und die grössten bei der Entladung aufgenommen; bei der

Tabelle VII.

Z	Ladung s	Entladung s	a	e
0	—	493,2	—	0
10	499,0	493,2	51,45	0,198
20	500,0	492,3	51,50	0,396
30	500,2	491,0	51,52	0,593
40	500,6	490,0	51,54	0,791
50	501,5	489,0	51,55	0,988
60	531,5	487,7	51,55	1,186
70	697	488,[illegible]	51,55	1,384

Ladung war $M = 50\ \Omega$, bei der Entladung $100\ \Omega$, also ist bei diesen Messungen die Empfindlichkeit des Galvanometers 1,68 mal so gross gewesen, als bei den vorigen. Die Bezeichnungen sind dieselben wie in der vorigen Tabelle (VI).

Es ergiebt sich aus den Versuchen, dass die Platinspitze gar keinen Einfluss auf die erhaltenen Werte ausgeübt hat.

Jetzt wurde dieselbe Versuchsreihe mit einer neu hergestellten Bleisuperoxyd-Elektrode in bleioxydhaltiger Natronlauge durchgeführt. Die Tabelle VIII enthält die Ergebnisse.

Tabelle VIII.

$Z = 40$ $a = 51{,}52$ $e = 0{,}791$				$Z = 50$ $a = 51{,}44$ $e = 0{,}991$				$Z = 60$ $a = 51{,}32$ $e = 1{,}191$			
Ladung $O = 501$ $M = 20$		Entladung $O = 498{,}5$		Ladung $O = 502{,}8$ $M = 20$		Entladung $O = 499$		Ladung $O = 502$ $M = 5$		Entladung $O = 498$	
m	*s*	*m*	*s*	*m*	*s*	*m*	*s*	*m*	*s*	*m*	*s*
0	—[1])	0	412	0	—[1])	0	413,2	0	—[1])	0	412,5
2	630	1	415	2	—	1	415,5	2	672	1	415
4	630	2	418	4	805	2	419	4	672	2	419
6	635	3	420,5	6	801,5	3	421,5	6	671,5	3	421,3
8	648	4	422,2	8	811,5	4	423	8	673,8	4	422
10	642	5	423,8	10	828	5	424,8	10	671	5	423
15	615	10	428	15	840	10	430	15	673	10	430,6
20	592	15	433,8	20	850	15	433,5	20	671,5	15	434,8
25	575	20	437	25	856	20	435,3	25	670	20	436,5
30	575	25	439	30	855	25	439	30	671	25	438,8
—	—	30	440,5	—	—	30	441	35	672	30	441,5
—	—	35	441,5	—	—	35	442,5	—	—	35	442,5
—	—	40	443	—	—	40	443	—	—	40	443
—	—	45	443,5	—	—	—	—	—	—	—	—

Der Ladungsvorgang bietet hier nichts von besonderem Interesse; die Galvanometerausschläge sind hier grösser als vorher (Tabelle VI), weil die Bildungsspannung für Bleisuperoxyd überschritten ist und Superoxyd anodisch erzeugt wird.

Bei der Entladung ist der erste Ausschlag des Galvanometers in allen drei Fällen fast derselbe; hieraus kann geschlossen werden, dass der Druck des okkludierten Sauerstoffs sich nicht mehr erhöht nach Erreichung desjenigen Betrages, bei dem die Bildung von Bleisuperoxyd eintritt. Die angewandte Bleisuperoxydelektrode war durch elektrolytisches Ausfällen während vieler Stunden hergestellt und deshalb von Beginn an verhältnismässig grossflächig. Die Stromdichte hat darum einen kleinen Wert gehabt und folglich der anodische Prozess ausschliesslich in einer Bildung von Bleisuperoxyd bestanden. Bei grösseren Stromdichten findet, wie früher gezeigt worden ist, neben der Bildung von Bleisuperoxyd Entwicklung von Sauerstoff und Abscheidung von Bleioxyd statt; in solchen Fällen muss der Druck des Sauerstoffs denjenigen Wert erreicht haben, der dem für diese Art von Entladung erforderlichen Einzelpotential, nämlich 1,08 Volt, entspricht.

In Versuchsreihe 1 (S. 765) ist gefunden worden, dass die Bildungsspannung für Bleisuperoxyd im System Pt | 1-normale $NaOH$, PbO | 1-normal KCl | $Pb(NO_3)_2$ | Pb 0,733 Volt bei 20^0 beträgt, und in Versuchsreihe 3 (S. 767), dass dieselbe Spannung erforderlich ist, wenn das Platin mit Bleisuperoxyd überzogen ist. Wenn wir von diesem Werte ausgehen, so ist es klar, dass der erste Ausschlag (s_1) bei der Entladung dieser Spannung entspricht. Der Ausschlag sinkt dann allmählich, bis er ungefähr den Wert 443 (Ausschlag s_2) erreicht hat, und von da ab erfolgt ein sehr langsames Sinken; dieser Punkt muss darum der E. M. K. (e) des Systemes Pt, PbO_2 | 1-normal $NaOH$, PbO | KCl | $Pb(NO_3)_2$ | Pb entsprechen. Da der Ausschlag s_1 der E. M. K. 0,733 Volt entspricht, ist also $e = \frac{s_2}{s_1}\, 0{,}733$. Zieht man hiervon das Einzelpotential (— 0,118) für Pb | $Pb(NO_3)_2$ ab, so erhält man den Wert des Einzelpotentials Pt, PbO_2 | 1-normal $NaOH$, PbO.

$Z =$	40	50	60
$s_1 =$	86,5	85,8	85,5
$s_2 =$	55,5	56	55
$e =$	0,470	0,478	0,472
$e - (-0{,}118) =$	0,588	0,596	0,590
Mittelwert $=$	—	0,591 V.	—

Bei der Bestimmung des Zersetzungspunktes des Systems Pt, PbO_2 | 1-normal $NaOH$, PbO | KCl | $Pb(NO_3)_2$ | Pb wurde (Versuchsreihe 3) der Wert 0,433 Volt, also das Einzelpotential 0,551 Volt gefunden; dieser Wert ist ja auch von dem oben gefundenen Mittelwert nicht sehr verschieden.

Auf zwei Wegen hat es sich also erwiesen, dass das Bleisuperoxyd bei einer Spannung gebildet wird, die ungefähr 0,3 Volt höher liegt als die E. M. K. der untersuchten Kombination. Dieser Umstand ist ein Beweis dafür, dass die Bildung von Bleisuperoxyd und die Rückbildung von Ionen zweiwertigen Bleies daraus in alkalischer Lösung kein reversibler Prozess ist.

1) Ausserhalb der Skala.

Wenn man also nicht mit Liebenow[1]) annehmen darf, dass die Ursache der elektromotorischen Kraft in dem elektrolytischen Lösungsdruck des Bleisuperoxyds bezüglich PbO_2-Ionen liegt, so muss dafür eine andere Ursache gesucht werden. Die Bedingungen, unter welchen Abel[2]) seine Berechnung der E. M. K. des Bleiakkumulators angestellt hat, sind hier auch nicht erfüllt, da kein metallisches Blei zugegen ist und somit die Lösungstension des Bleis bezüglich vierwertiger Bleikationen nicht die Ursache der E. M. K. sein kann. Es muss also der Grund ein anderer sein.

Rothmund[3]) hat die E. M. K. des Systems Hg, HgO | 1 n. KOH | 1 n. $NaCl$ | $HgCl, Hg$ auf einen Dissociationsdruck des Quecksilberoxyds bezüglich Hydroxylionen zurückgeführt. Von diesem Standpunkte aus liegt dann die Annahme nahe, in unserem Falle die Ursache der E. M. K. dem Bestreben des Bleisuperoxyds zuzuschreiben, mit einem gewissen Lösungsdruck Hydroxylionen in die Lösung zu senden.

Zusammenfassung der Hauptergebnisse.

1. Eine Bleianode löst sich in Natronlauge unter verschiedenen Bedingungen stets nur als zweiwertiges Blei auf.

2. Bei Elektrolyse bleioxydhaltiger Natronlauge mit unangreifbarer Anode werden anodisch Bleioxyd und Sauerstoff primär entladen, während sich Bleisuperoxyd sekundär bildet. Demgemäss steigt auch die Stromausbeute an Superoxyd in hohem Grade mit der Temperaturerhöhung. Ferner ist die Bildungsgeschwindigkeit des Bleisuperoxyds vom Anodenmaterial abhängig. Den entladenen Anionen kommt grösstenteils die Formel $HPbO_2'$ zu.

3. Bleisuperoxyd wird auf einer Platinanode bei 20^0 bei einer Spannung gebildet, die 0,23 Volt tiefer liegt, als die für die Bildung von Bleioxyd und Sauerstoff erforderliche; diese letzte Art der Entladung findet bei der nämlichen Spannung statt, wie die Entladung anderer Sauerstoffsäuren auf Platin (Bleiameisensäure-Anion $HPbO_2'$ nach Hantzsch). Das Bleisuperoxyd hat, ähnlich wie Platin und einige andere Metalle, die Eigenschaft, Sauerstoff zu okkludieren, und wahrscheinlich ist bei einer gewissen Spannung der Druck des okkludierten Sauerstoffs derselbe wie auf Platin.

4. Das Einzelpotential des Systems Pt, PbO_2 | 1-normal $NaOH, PbO$ ist ungefähr um 0,3 Volt niedriger als das Bildungspotential von Bleisuperoxyd. Folglich ist die Bildung von Bleisuperoxyd und die Rückbildung von Ionen des zweiwertigen Bleis daraus in alkalischer Lösung kein reversibler Prozess.

Giessen, im Juli 1902. Physikalisch-chemisches Universitäts-Laboratorium.

(Eingegangen: 13. August.)

1) Zeitschr. f. Elektrochemie **2**, 420.
2) Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 731.
3) Zeitschr. f. physik. Chemie **31**, 69.

DIE REAKTIONSGLEICHUNG BEI DER CALCIUMCARBID-REDUKTION.

Von Dr. *B. Neumann.*

Calciumcarbid eignet sich ganz ähnlich wie Aluminium, nur in viel schwächerem Maasse, zur Reduktion von Metalloxyden und Salzen. Solche Reduktionsversuche mit Oxyden haben Warren, Moissan und Tarugi angestellt, letzterer hat auch, allerdings in der Absicht, Calciumlegierungen zu gewinnen, andere Verbindungsformen des Kupfers benutzt. Ich hatte im Wintersemester 1899/1900 ebenfalls diese Umsetzungen studiert, dieselben auf Oxyde, Chloride, andere Salze, Erze u. s. w. angewandt und gefunden[1]), dass zwar die Reduktion bei reinen Salzen, namentlich leicht bei Verwendung von Oxyden und Chloriden, vor sich geht, dass aber die Carbidreduktion für praktische Zwecke (zur Herstellung von Legierungen und zur Verhüttung von Erzen) nicht in Frage komme. Dementsprechend wurden die Resultate nur kurz mitgeteilt. Proben solcher Reduktions-Produkte hatten Siemens & Halske im Herbst 1899 in Nürnberg, 1900 in Paris ausgestellt, über die Herstellungsweise war nichts Näheres bekannt. Später hat im April 1901 von Kügelgen in dieser Zeitschrift[1]) seine Habilitationsschrift veröffentlicht, welche ebenfalls die Reduktion von

1) Chem.-Ztg. 1900, **24**, 1013.

1) Diese Zeitschrift 1901.

Oxyden und Chloriden mit Calciumcarbid behandelt. von Kügelgen glaubt sich nun nicht besser in die Litteratur einführen zu können, als wenn er zur Hebung seiner Veröffentlichung von meiner Arbeit behauptet, dass sie „im wesentlichen bestätigt, was schon früher bekannt war". Da sich die Haltlosigkeit dieser Bemerkung leicht beweisen lässt, so muss ich energisch gegen einen derartigen Vorwurf protestieren. Geradezu komisch wirkt es nun aber, wenn von Kügelgen nach dieser Beschuldigung selbst nichts weiter bringt, als Reduktionsversuche mit Oxyden und Chloriden.

In Bezug auf die Reaktionsgleichung sind nun von Kügelgen und ich zu verschiedenem Resultate gekommen. Die Frage nach der Umsetzungsformel ist praktisch insofern von Wichtigkeit, als nach der einen der beiden Formeln wesentlich weniger Carbid verbraucht würde, wodurch das Carbidverfahren, wenn die Formel richtig wäre, vielleicht mit anderen Verfahren leichter in Wettbewerb treten könnte. Ich bin auf die Frage nach der chemischen Umsetzung schon bei Gelegenheit einer Auseinandersetzung über die technische Anwendbarkeit des Carbidverfahrens an anderer Stelle[1]) zu sprechen gekommen, sehe mich aber genötigt, hier die Versuche zur Ermittlung des Reaktionsvorganges mitzuteilen, da von Kügelgen in dieser Zeitschrift meine Formel als unrichtig hingestellt hat.

Ich hatte zur Veranschaulichung des Reaktionsvorganges folgende Formeln aufgestellt:

$$3\,M_2O + CaC_2 = 3\,M_2 + CaO + 2\,CO, \quad (1)$$

bezw.

$$2\,M_2O + 2\,MCl + CaC_2 = 3\,M_2 + CaCl_2 + 2\,CO. \quad (2)$$

M bedeutet ein einwertiges Metall. Als Verbrennungsprodukt des Kohlenstoffs tritt Kohlenoxyd auf. Frölich und Egly haben nach derselben Gleichung gearbeitet und die ausgestellten Produkte gewonnen.

von Kügelgen giebt an:

$$5\,M_2O + CaC_2 = 5\,M_2 + CaO + CO_2, \quad (3)$$

bezw.

$$4\,M_2O + 2\,MCl + CaC_2 = 5\,M_2 + CaCl_2 + 2\,CO_2. \quad (4)$$

Das Produkt der Verbrennung ist hier Kohlensäure.

Nach der Formel 1 reduziert 1 Mol CaC_2 6 Atome Metall, nach Formel 3 aber 10 Atome.

1) Chem.-Ztg. 1902, 716.

Ging also die Umsetzung nach Gleichung III und IV vor sich, so wäre das ein grosser Vorteil. Nun lässt sich zunächst schon zeigen, dass sich bei der Reaktion Kohlenoxyd bildet, wenn man einen Versuch mit Blei oder Kupfer nicht im Tiegel, sondern in einem Reagierrohr ausführt. Die CO-Flamme ist deutlich erkennbar. von Kügelgen hat diese Angabe von mir unberücksichtigt gelassen. Er studiert die Richtigkeit seiner Formel an der Reduktion des Bleies. Auf die angewandte Menge Substanz ergiebt sich eine Ausbeute von 83,53, bezw. 84,14 % Blei. Rechnet er die gefundene Ausbeute auf Formel I um, so findet er über 130 % Ausbeute. Das ist für ihn ausschlaggebend, denn er schreibt: „Es scheinen mir daher die erhaltenen Ausbeuten für die Richtigkeit der Formel (III) genügend beweiskräftig zu sein." Leider ist dieser Beweis nicht richtig. Verläuft der Prozess wirklich nach von Kügelgens Formel (III), dann darf sich in den Reaktionsgasen keine Spur von Kohlenoxyd finden, denn ein Zerfall der Kohlensäure nach der Gleichung $CO_2 + C = 2\,CO$ ist ausgeschlossen, ebenso die Spaltung $CO_2 = CO + O$. Entsteht aber bei der Umsetzung Kohlenoxyd und es kommen grössere Metalloxydmengen zur Verwendung, als Formel I entspricht (also z. B. Formel III), dann wird und muss das Kohlenoxyd bei der hohen Temperatur auf die überschüssigen Metalloxyde weiter reduzierend einwirken, wie das von vielen metallurgischen Prozessen her bekannt ist. Es handelt sich also zunächst um die Entscheidung, ob die Reaktionsgase nur Kohlensäure oder auch beträchtlichere Mengen Kohlenoxyd enthalten. Mit Hilfe der Gasanalyse wurde die Frage beantwortet.

Die bei der Untersuchung der Reaktionsgase gefundenen beträchtlichen Mengen Kohlenoxyd beweisen, dass die von von Kügelgen aufgestellte Formel (III und IV) den wirklichen Reduktionsvorgängen nicht entspricht.

Die Versuche, bei denen die Reaktionsgase zur Untersuchung aufgefangen wurden, wurden in folgender Weise angestellt. Ein feuerfester Thontiegel von etwa 200 ccm Fassungsraum wurde bis zur Hälfte oder bis zu zwei Drittel mit dem Reaktionsgemisch beschickt, ein etwas grösserer Deckel aus demselben Material aufgesetzt und der entstandene Kehlraum mit

plastischer Chamottemasse verstrichen. Durch den Deckel waren vorher zwei Löcher gebohrt, durch welche zwei schwer schmelzbare Glasrohre in den Innenraum führten, die zur Zu- und Abfuhr der Gase dienten. Die Rohre waren ebenfalls mit feuerfester Masse eingekittet. Beim Erwärmen wurde die Chamottemasse ganz hart und gewährte, wie eine jedesmal angestellte Probe zeigte, einen vollständig luftdichten Verschluss. Das eine Glasrohr des Tiegels stand durch zwei Waschflaschen mit der Aussenluft in Verbindung, um beim Ansaugen Kohlensäure und Kohlenoxyd abzufangen, und diente eigentlich nur als Explosionsventil. Das andere Rohr war mit einem grossen Flaschenaspirator verbunden. Der Tiegel samt Inhalt wurde in einen heissen Gasofen eingesetzt. Nach einiger Zeit trat die Reaktion ein, die Gase entwickelten sich, und zwar in ganz kurzer Zeit sehr beträchtliche Mengen. Nach einiger Uebung gelang es mit der beschriebenen Einrichtung leicht, die grossen, plötzlich auftretenden Gasmengen in die Flasche abzusaugen. Da die verwendeten Chloride nicht immer absolut trocken zu bekommen sind, so tritt bisweilen in den Gasen auch Acetylen auf. In den aufgefangenen Gasen wurde nach Beseitigung des Acetylens das Verhältnis von vorhandener Kohlensäure zu Kohlenoxyd bestimmt

Zunächst wurde die Bleireduktion vorgenommen, an welcher von Kügelgen die Richtigkeit seiner Formel entdeckt zu haben glaubt. Rund 100 g Masse, gemischt nach der Formel: $PbCl_2 + 4\,PbO + CaC_2$, wurden ohne Flussmittel in den Ofen eingesetzt, die Gase abgesaugt und untersucht. In 100 ccm Gas wurden im Mittel gefunden 18,7 % Kohlensäure und 14,9 % Kohlenoxyd. Demnach bestehen die ursprünglich entwickelten Gase aus 55,5 % Kohlensäure und 45,5 % Kohlenoxyd.

Wie könnten sich, wenn von Kügelgens Formel richtig wäre, solche Mengen Kohlenoxyd bilden?

Der Versuch zeigt, dass primär nur Kohlenoxyd entsteht, dass die Reaktion also nach Formel I und II:

$$2\,PbO + PbCl_2 + CaC_2 = 3\,Pb + CaCl_2 + 2\,CO$$

verläuft. Hat man, wie in diesem Falle, grössere Mengen Metalloxyd angewandt, nach Formel IV: $4\,PbO + PbCl_2 + CaC_2$, so würden zunächst $2\,PbO$ unreduziert bleiben, wenn nicht, wie das aus den hüttenmännischen Prozessen bekannt ist, Kohlenoxyd bei so hohen Temperaturen weiter reduzierend einwirkte. Hier reduziert nun das in der Masse entstandene Kohlenoxyd beim Durchtritt durch das glühende Reaktionsgemisch einen Teil des überschüssig vorhandenen Bleioxyds nach der Gleichung $PbO + CO = Pb + CO_2$. Aus der gefundenen Menge Kohlensäure lässt sich nun berechnen, wieviel Blei mehr reduziert sein muss, als der Formel II entspricht. Wenn der Vorgang zunächst nach Formel II verläuft und wir haben Mengen wie nach Formel IV angewandt, so werden von 100 g angewandtem Blei primär nur 60 % reduziert werden können. Da sich nun aber 55,5 % des ursprünglich frei gewordenen Kohlenoxyds weiter zu Kohlensäure oxydiert haben, so müssen gleichzeitig auch von den noch übrigen 40 Teilen Blei in der Oxydform weitere 22,2 Teile reduziert worden sein, so dass wir im ganzen eine Reduktion von 82,2 % Blei auf Formel IV, oder, wenn man so will, auf Formel II 137 % erhalten. von Kügelgen fand nun bei seinen Reduktionen nach Formel III 83,52 % und 84,14 % Ausbeute, was mit obigen 84,2 ganz gut stimmt. Nach Formel IV erhielt er unmittelbar nach der Reaktion nur 72,28 %, dagegen 91,56 %, wenn er unter einer Schutzdecke von Chlorcalcium noch einige Zeit weiter erhitzte, d. h. wenn das Kohlenoxyd noch eine Zeit lang auf die Masse weiter einwirken konnte.

Der Satz von Kügelgens: „So genügt es, die angeführten Zahlen anzusehen, um zu erkennen, dass die Kohlenoxydbildung, wenn überhaupt, so nur in ganz verschwindenden Mengen stattfinden kann, so dass bei der Formelaufstellung nicht darauf Rücksicht genommen werden kann", ist natürlich nach den angeführteu Ergebnissen irrig, denn „es genügt, die angeführten Zahlen (der Gasanalyse) anzusehen, um zu erkennen, dass die Kohlenoxydbildung" nicht „in verschwindender Menge" stattfindet, sondern der primäre Prozess ist, und dass man selbstredend zu einer falschen Formel kommen muss, wenn man „bei der Formelaufstellung" auf solche Posten Kohlenoxyd keine Rücksicht nimmt.

Dieselbe Umsetzung wie bei Blei findet statt, wenn man Gemische mit Kupferoxyd- oder Oxydulsalzen nach der Formel:

$$CuCl_2 + 4\,CuO + CaC_2$$

reduziert. Abgesehen von Acetylen und Ace-

tylenkupfer, die der Feuchtigkeit der verwendeten Materialien zuzuschreiben sind, wurden Gasgemische erhalten, welche aus Kohlensäure und Kohlenoxyd bestanden. In dem Falle, wo Kupferchlorid zur Verwendung kam, war das Verhältnis der beiden Gase 71 % Kohlensäure zu 29 % Kohlenoxyd, im Falle des Chlorürs 78,5 % Kohlensäure zu 20,5 % Kohlenoxyd. Hieraus berechnet sich in der oben angegebenen Weise für den ersten Fall eine Ausbeute von 88,4 %, während von Kügelgen bei seinen Versuchen 87,66 % fand. Die Sache stimmt also auch hier sehr merkwürdig.

von Kügelgen hat noch einige Versuche gemacht, die Ausbeuten zu verbessern. Das erreicht er dadurch, dass er mehr Carbid nimmt, als seiner Formel entspricht. Mit der einfachen Menge Carbid wurde bei der Bleireduktion nur erhalten 83,53 % und 84,14 %, mit der $1\frac{1}{2}$ fachen Menge aber schon 94,77 % und 97,80 %, mit der doppelten Menge 97,53 % und 99,45 %. Ebenso wurde bei Versuchen mit Chlorid und Oxyd bei Blei mit der einfachen Menge nur 87,60 %, mit der $1\frac{1}{2}$ fachen Menge 96,93 % erzielt. Dieselben Verhältnisse wie beim Blei wiederholen sich beim Kupfer. Was zeigen nun diese Beispiele? Sie geben einen weiteren, sehr deutlichen Beweis, dass die Umsetzung nach der Kohlenoxydformel vor sich geht und nicht nach von Kügelgens Formeln. Nach der ersteren Formel reduziert 1 Mol Carbid von 10 Atomen Metall 6, die $1\frac{1}{2}$ fache Menge 9, die doppelte alles. Nach Formel III und IV könnte aber 1 Mol Carbid 10 Atome Metall reduzieren; wenn aber von Kügelgen die $1\frac{1}{2}$ bis 2 fache Menge Carbid anwenden muss, um genügende Ausbeuten zu erzielen, so reduziert 1 Mol Carbid auch nur noch 6,5 bis 5 Atome Metall, wie nach Formel I und II. Worin besteht dann die Ueberlegenheit der von Kügelgenschen Formeln?

Diese sehr deutlichen Resultate halten aber von Kügelgen nicht ab, zum Schlusse zu behaupten: „Während Neumann seinen Reaktionsgleichungen nach zur Darstellung von einer Tonne Kupfer 342 kg braucht, so kommen den Gleichungen (von Kügelgens) nach auf eine Tonne Kupfer nur 202 kg Carbid. Es stellen sich die ökonomischen Aussichten daher wesentlich vorteilhafter, als Neumann angenommen hat." Der Vorteil, welcher der Technik hier geboten wird, besteht darin, dass man nach v. Kügelgen 140 kg Carbid spart und damit etwa 200 kg Kupfer verloren gehen lässt. Man macht also einen Profit von 39 Mk. und wirft dafür 220 Mk. zum Fenster hinaus. Wer wird diesen ökonomisch so vortrefflichen Vorschlag praktisch zur Ausführung bringen?

Ganz ähnlich verhält es sich mit andern Vorschlägen zur technischen Verwertung des Carbidverfahrens zur Herstellung von Legierungen, Verarbeitung von Erzen und Hüttenprodukten u. s. w. Ich brauche hier nicht näher darauf einzugehen, da ich die technischen Aussichten bereits an anderer Stelle besprochen habe.

Obige Ausführungen zeigen also, dass die Umsetzungen bei den Carbidreduktionen **nicht** nach der von Kügelgenschen Formel vor sich gehen, sondern in der Weise, dass sich **primär** Kohlenoxyd bildet, ferner, dass die in jenen Formeln angegebenen Carbidmengen zur Erzielung brauchbarer Ausbeuten **nicht** ausreichen!

Darmstadt, August 1902.

(Eingegangen: 29. August.)

ÜBER DIE PYROGENE BILDUNG VON ANTHRANILSÄURE AUS *o*-NITROTOLUOL.

Von *Walther Löb*.

(Aus dem Bonner Universitätslaboratorium.)

(Zweite vorläufige Mitteilung über pyrogene Reaktionen mittels des elektrischen Stromes [1]).)

Leitet man die Dämpfe von *o*-Nitrotoluol oder von Nitrobenzol gegen Metalldrähte, welche in der früher beschriebenen Anordnung durch den elektrischen Strom zur schwachen Rotglut erhitzt sind, so tritt stürmische, bis zur Explosion sich steigernde Zersetzung ein unter Abspaltung von Stickstoffoxyd und unter starker Verkohlung. Es gelingt aber die Reaktion zu mässigen, wenn man die Dämpfe der genannten Substanzen mit Wasserdampf verdünnt. Während es bisher nicht glückte, die Natur der jedenfalls sehr komplizierten Körper, welche aus Nitrobenzol

1) Frühere Mitteilungen: Berichte der Deutschen Chem. Ges. **34**, 915 (1901); Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 903 (1901).

sich bilden, aufzuklären, lieferte *o*-Nitrotoluol unter anderen Substanzen in immerhin erheblicher Menge Anthranilsäure, und zwar bei Temperaturen der Glühkörper von etwa 500° bis etwa 1000°. Das Material des Glühkörpers ist hierbei innerhalb weiterer Grenzen ohne Einfluss. Platin, Platiniridium, Nickel, Eisen und Kohle ergaben qualitativ gleiche Resultate. Anders jedoch verhält sich Kupfer. Auch erwies sich für die Bildung der Anthranilsäure der Zusatz von flüchtigen Säuren, wie Salzsäure, zu dem Gemisch von Wasser- und *o*-Nitrotoluoldampf als belanglos. Neben Anthranilsäure entstehen grössere Mengen Harz, das eine Reihe komplizierter (Azo- oder Azoxy-?) Säuren enthält, ferner wenig *o*-Kresol und etwas Salicylsäure.

Die Darstellung von Anthranilsäure aus *o*-Nitrotoluol ist bereits früher gelungen. Im Jahre 1880 erhielt Greiff[1]) durch Einträufeln von Brom in *o*-Nitrotoluol Dibromanthranilsäure, welche durch Natriumamalgam in Anthranilsäure übergeht.

Ferner haben Preuss und Binz[2]) im Anschluss an Beobachtungen, die einerseits von Seidel, anderseits von Preuss in Patenten[3]) niedergelegt sind, gezeigt, dass *o*-Nitrotoluol unter dem Einfluss von Kalilauge, und zwar besonders von konzentrierter, wässeriger, schon durch Kochen des Gemisches beträchtliche Mengen Anthranilsäure liefert. Der Mechanismus dieser Reaktionen ist nicht aufgeklärt; auch meine Versuche bringen keine Entscheidung der Frage, in welcher Weise der als intramolekulare Umlagerung

$$C_6H_4 < {NO_2 \atop CH_3} \rightarrow C_6H_4 < {NH_2 \atop COOH}$$

in Erscheinung tretende Prozess verläuft. Ich will nur auf eine Deutung, die mit keiner der letzteren Reaktionen in Widerspruch steht, hinweisen, und zwar auf die Möglichkeit, dass aus dem *o*-Nitrotoluol zunächst durch Wasserabspaltung Anthranil entsteht, welches durch Kochen mit Alkalien oder durch den hoch erhitzten Wasserdampf in Anthranilsäure übergeht.

$$C_6H_4 < {NO_2 \atop CH_3} \rightarrow C_6H_4 < {N \atop {| \atop CH}} > O + H_2O.$$

1) Berichte der Deutsch. Chem. Ges. **13**, 288 (1880).

2) Zeitschr. f. angew. Chemie 1900, 385.

3) D. R.-P. Nr. 114839 der Bad. Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen.

Die Formulierung würde etwa zu der Bambergerschen Anthranilformel führen, ohne natürlich irgend welche beweisende Kraft zu beanspruchen.

Das Auftreten der Salicylsäure bei meinen Versuchen ist jedenfalls der Einwirkung des Wasserdampfes und der hohen Temperatur auf die Anthranilsäure zuzuschreiben:

$$C_6H_4 < {NH_2 \atop COOH} + H_2O = C_6H_4 < {OH \atop COOH} + NH_3.$$

Geringe Mengen Ammoniak konnten, wenn dem Gemisch etwas Säure zugesetzt war, um das Herauskochen des Ammoniaks zu verhindern, nachgewiesen werden.

In ähnlicher Weise wird das *o*-Kresol unter Abspaltung von salpetriger Säure aus *o*-Nitrotoluol und Wasser entstanden sein.

Da die zahlreichen Modifikationen der Ausführungsform die Resultate nicht wesentlich verschieben, so sei nur ein Versuch wiedergegeben.

20 g *o*-Nitrotoluol und 100 g Wasser werden im Rundkolben mit Rückflusskühler zu lebhaftem Sieden erhitzt, so dass die Dämpfe nach Verdrängung der Luft den in der früher mitgeteilten Anordnung angebrachten Glühdraht umspülen.

Derselbe besteht aus einem 20 cm langen Platindraht von 0,25 mm Durchmesser, welcher durch einen Strom von 5,32 Volt und 3,5 Amp. zur Gelbglut (t = etwa 1000°) erhitzt wird.

Die wässerige Flüssigkeit färbt sich alsbald gelb, das Nitrotoluol wird zunächst dunkler und geht nach und nach in ein zähflüssiges Harz über, das heftiges Stossen verursacht. Nach vierstündiger Versuchsdauer wird die Reaktionsflüssigkeit durch Wasserdampf von Nitrotoluol, Kresol und Salicylsäure befreit. Im Destillat trennt man durch verdünnte Natronlauge das Nitrotoluol von dem Kresol und der Salicylsäure. Die alkalische Lösung der letzteren wird in der Kälte mit Kohlensäure gesättigt, sodann das Kresol ausgeäthert und schliesslich die Salicylsäure aus der angesäuerten Lösung gewonnen. Man erhält 0,2 bis 0,3 g Salicylsäure und 0,1 bis 0,2 g Kresol.

Der Rückstand der Wasserdampfdestillation wird von dem bei der Abkühlung erstarrten braunen Harz filtriert und das Filtrat viermal ausgeäthert. Nach Verdunsten des Aethers hinterblieben 1,5 bis 1,6 g rohe Anthranilsäure,

welche zur Reinigung in Wasser gelöst und in ihr schwer lösliches Kupfersalz übergeführt wird. Aus diesem erhält man nach seiner Zerlegung durch Schwefelwasserstoff reine Anthranilsäure vom Schmelzpunkt 145°.

Kupferdrähte sind zur Darstellung der Anthranilsäure nicht brauchbar, da durch sie völlige Verbrennung und Reduktion zu *o*-Toluidin veranlasst wird. Der Wasserdampf wirkt mit dem Kupfer in Gegenwart von Nitrotoluol bei der hohen Temperatur als starkes Reduktionsmittel und erzeugt Toluidin. Die durch die Reduktion erzeugte Schicht von Kupferoxyd auf dem Glühkörper veranlasst unter Regenerierung der Kupferoberfläche hinwieder völlige Verbrennung.

Als durch ein mit grobem Kupferoxyd gefülltes Porzellanrohr bei Rotglut 20 g *o*-Nitrotoluol mit Wasserdampf hindurchgetrieben wurden, konnten nach Beendigung des Versuches, der unter sehr starker Kohlensäure-Entwicklung verlief, aus dem Destillat 11 g *o*-Toluidin gewonnen werden. Das Kupferoxyd war zum grössten Teil zu metallischem Kupfer reduziert worden.

(Eingegangen: 2. September.)

NOTIZ ÜBER DIE PYROGENE DARSTELLUNG VON DIPHENYL MITTELS DES ELEKTRISCHEN STROMES.

Von *Walther Löb*

(Aus dem Bonner Universitätslaboratorium.)

Die Anordnung, pyrogene Reaktionen dadurch zu erzielen, dass man die Dämpfe der Ausgangsmaterialien gegen elektrisch erhitzte Glühkörper leitet, erweist sich bei der präparativen Darstellung des Diphenyls aus Benzol in kleinerem Maassstabe als recht bequem. An Stelle des immerhin komplizierten Apparates, der ein kontinuierliches Strömen des Benzoldampfes durch ein rotglühendes Eisenrohr ermöglicht, tritt, falls die elektrische Anlage vorhanden ist, das einfache Kochen am Rückflusskühler.

Als Glühmaterial verwendet man am zweckmässigsten die Kohlenfäden der gewöhnlichen Glühlampen; nur müssen die den Kontakt vermittelnden Metall-(Nickel-)Enden der Kohlenfäden so verlängert werden, dass sie in die Platinösen, welche der Stromzufuhr dienen, eingehängt werden können[1]). Die grosse Elastizität der Fäden macht ihre Benutzung, und speziell die Befestigung, bei einiger Vorsicht ganz handlich und bequem.

50 g Benzol werden im Rundkolben mit Rückflusskühler auf dem Wasserbad (um das höher siedende Diphenyl nicht von neuem mit dem Glühkörper in Berührung zu bringen und die Bildung höherer Kohlenwasserstoffe zu vermeiden) zum Sieden erhitzt, bis die Luft vollständig durch Benzoldampf verdrängt ist. Man lässt hierzu das Benzol vor dem Stromschluss so lange sieden, bis durch eine an dem Kühler angeschlossene Waschflasche keine Glasblasen mehr entweichen, was in wenigen Minuten der Fall ist. Dann schaltet man in der früher[1]) geschilderten Anordnung den zur Beleuchtung dienenden Wechselstrom von 110 Volt unter Hinzufügung eines äusseren Widerstandes von 12 Ohm ein.

Der Kohlenfaden wird zur hellen Rotglut erhitzt; ein Verkohlen des Benzols tritt nicht ein. Nach vierstündigem Kochen am Rückflusskühler hinterlässt die Reaktionsflüssigkeit bei dem Abdunsten des Benzols 11 g weissen krystallinischen Rückstand, aus dem durch Wasserdampf 7,5 bis 8 g reines Diphenyl gewonnen werden. Bei längerer Versuchsdauer steigt die Menge Diphenyl entsprechend an, jedoch wird gleichzeitig durch diese Anreicherung der Siedepunkt des Benzols so erhöht, dass die Benutzung des Wasserbades nicht mehr ausreicht und man zu vorsichtigem Erhitzen auf dem Sandbad oder im Oelbad übergehen muss. Das nicht mit Wasserdampf flüchtige Produkt besteht zum grössten Teile aus Diphenylbenzol.

Ist die Temperatur des Glühkörpers zu hoch, so tritt zunächst starke Verkohlung ein, jedoch scheidet sich die Kohle am Glühkörper selbst

1) Diese Form der Kohlenfäden ist unschwer herstellbar. Die Glühlampenfabrik von Dr. Max Fremery in Oberbruck (Rhld.) stellte mir eine Anzahl derselben zur Verfügung, wofür ich auch an dieser Stelle meinen herzlichen Dank ausspreche.

1) Berichte der Deutsch. Chem. Ges. **34**, 917 (1901).

festhaftend ab, vergrössert den Querschnitt und verringert den Widerstand und damit die Temperatur des Glühkörpers, so dass eine selbstthätige Regulierung auf die richtige Zersetzungstemperatur, bei welcher gerade keine Verkohlung mehr stattfindet, eintritt. Man kann daher an Stelle der Kohlenfäden auch dünne Platin- oder Nickeldrähte verwenden, bei welchen, entsprechend ihren geringeren Widerständen, kleinere elektromotorische Kräfte gewählt werden müssen. Zweckmässig wird die Temperatur zunächst etwas zu hoch gewählt, so dass durch eine geringe Verkohlung die Selbstregulierung eintritt. Gleichstrom und Wechselstrom thun natürlich die gleichen Dienste.

Der Verschluss des Rundkolbens mit dem Kühler muss vollständig dicht sein, da der Sauerstoff der Luft die Kohle verbrennt und bei der hohen Temperatur zu einer sofortigen Entzündung des Benzols führt.

(Eingegangen: 2. September.)

ÜBER DEN EINFLUSS DES KATHODENMATERIALS BEI DER ELEKTROLYTISCHEN REDUKTION AROMATISCHER NITROKÖRPER.

Von *Walther Löb.*

(Aus dem Bonner Universitätslaboratorium.)

(Vorläufige Mitteilung.)

Bei dem grossen Interesse, das die in der Ueberschrift bezeichnete Frage augenblicklich besitzt und eine Anzahl Forscher auf ihre Bearbeitung hingeführt hat, möchte ich durch diese kurze Mitteilung das Arbeitsgebiet, welches ich mit einer Anzahl Schüler seit längerer Zeit in Angriff genommen habe, kurz präzisieren. Nach den ersten Versuchen von Elbs[1]) und späteren von mir[2]) ist die Bedeutung des Kathodenmaterials hauptsächlich für die Reduktion des Nitrobenzols und anderer Nitrokörper von C. F. Boehringer & Söhne[3]) speziell hinsichtlich ihres chemischen Effektes studiert und verwertet worden. Es ist aber bis jetzt noch nicht gelungen, die Faktoren, welche bei verschiedenen Metallen die verschiedenen Resultate veranlassen, zu erkennen. Gegen die Ansicht Habers[4]), dass alle Einflüsse in dem Kathodenpotential zum Ausdruck gelangen, haben Ostwald[5]), welcher die Möglichkeit einer nicht im Potential enthaltenen katalytischen Wirkung betont, Chilesotti[6]) und ich[7]), welche rein chemische Wirkungen neben den rein elektrischen für wahrscheinlich halten, sich ausgesprochen, ohne dass aber bisher die Frage experimentell in sachgemässer Weise untersucht worden ist.

1) Chemiker-Zeitung **17**, 209.
2) Zeitschr. f. Elektrochemie **4**, 430.
3) D. R.-P. Nr. 116942 und 117007.
4) Zeitschr. f. physik. Chemie **32**, 255.
5) Zeitschr. f. Elektrochemie **4**, 538.
6) Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 768.
7) Zeitschr. f. physik. Chemie **34**, 641.

Zu ihrer Erledigung muss die Aufgabe von zwei Seiten angefasst werden. Einmal handelt es sich um die Natur der erreichbaren Reduktionsphasen, welche bei sonst gleichbleibenden Verhältnissen lediglich durch Wechsel des Kathodenmetalles herbeigeführt werden. Um hier obwaltende Gesetzmässigkeiten zu erkennen, muss zunächst das Beobachtungsmaterial vergrössert werden. Zu dem Zwecke hat Herr Schmidt die Nitrotoluole, Herr Timm *m*-Nitranilin und *m*-Dinitrobenzol unter Verwendung von Nickel-, Blei-, Quecksilber-, Zink-, Zinn- und Kupferelektroden, letztere mit oder ohne Zusatz von Kupferpulver[1]), in alkalisch-wässeriger Suspension, in Gegenwart und in Abwesenheit von Salzen des Elektrodenmetalles, der elektrolytischen Reduktion unterworfen. Es zeigte sich, dass die bei dem Nitrobenzol festgestellten Verhältnisse ungefähr auch hier Geltung behalten. Jedoch bringen die Natur und die Stellung der Substituenten bestimmte Abweichungen und Unregelmässigkeiten in den Reaktionsverlauf. Die Thatsache, dass, wie bei dem Nitrobenzol von mir[2]) festgestellt, an unangreifbaren Kathoden, wie Nickel und Quecksilber, der Azoxykörper als Hauptprodukt resultiert, findet sich auch bei den erwähnten Derivaten des Nitrobenzols, jedoch mit dem Unterschied, dass bei ihnen regelmässig auch der Azokörper auftritt. Blei-, Zink-, Zinn- und Kupferelektroden führen, auch dem Verhalten des Nitrobenzols

1) D. R.-P. Nr. 130742.
2) Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 335.

entsprechend, die Reduktion weiter; der Azoxykörper tritt gegen den Azo- und Hydrazokörper zurück, während die an den unangreifbaren Kathoden nur ganz untergeordnet auftretenden Amine an Menge gleichzeitig zunehmen. Der Zusatz von Kupferpulver führt zu den letzteren als Hauptprodukt entsprechend den Beobachtungen von C. F. Boehringer & Söhne[1]) über die Reduktion des Nitrobenzols. Die quantitativen Verhältnisse sind trotz des ungefähr gleichen Grundbildes des Reaktionsverlaufes von Körper zu Körper verschieden; es kommen rein chemische Faktoren der Nitrokörper selbst, unabhängig von den elektrischen Wirkungen und der chemischen Natur des Kathodenmetalles, zur Geltung, welche Kondensationsvorgänge zwischen einzelnen Reduktionsphasen und andere das Reduktionsschema komplizierende Momente veranlassen.

Um so wichtiger erscheint die zweite Seite, von welcher das Problem bearbeitet werden muss und welche diese Komplikationen ausschliesst. Herr Roy Moore ist mit der Untersuchung der Frage nach der Bedeutung des Kathodenpotentials für den Reaktionsverlauf des Nitrobenzols in folgender Weise beschäftigt. Nachdem eine einheitliche Versuchsanordnung mit genau gleichbleibenden Verhältnissen geschaffen war, wurden die verschiedenen Kathoden als Rührer in gleichbleibender Form in Anwendung gebracht. Als Grundelektrode diente ein Platingewebe, welches sorgfältig platiniert und galvanisch mit den verschiedenen Elektrodenmetallen überzogen wurde. Es gelang so endlich, Elektroden zu erhalten, welche in wässriger Natronlauge, zuerst ohne, dann mit Zusatz von Nitrobenzol, gegen eine Normalelektrode konstante Spannungswerte ergab. Diese wurden nun für die einzelnen Metalle für bestimmte Strombereiche, die den bei praktischen Reduktionen gewählten entsprachen, festgestellt, und zwar in Abwesenheit und in Gegenwart von Salzen des Elektrodenmetalles.

1) D. R.-P. Nr. 130742.

Aus den so erhaltenen Potentialwerten wurde nun einer herausgesucht, der bei allen Elektroden, natürlich aber bei verschiedenen Stromstärken an den verschiedenen Metallen, wiederkehrte und nunmehr bei allen Variationen in Kathodenmaterial und Zusätzen die Elektrolyse bei stets gleichbleibendem Potential durchgeführt. Die nach Beendigung des Versuches erfolgende chemische Analyse der Reduktionsflüssigkeit gestattet sodann, die Frage einwandfrei zu entscheiden. Da ein Abschluss noch nicht erzielt ist, beschränke ich mich jetzt nur auf die Mitteilung des Arbeitsprogramms und die Bemerkung, dass in gleicher Weise die oben erwähnten substituierten Nitrobenzole zur Untersuchung gelangen sollen.

Herr Dr. Goecke, welcher die von mir[1]) vor längerer Zeit studierte saure Reduktion des *p*-Nitrotoluols in Gegenwart von Formaldehyd unter Anwendung verschiedener Elektroden wiederholt hat, konnte in diesem Falle einen Einfluss des Kathodenmateriales nicht konstatieren, indem, wenn auch in der Ausbeute wechselnd, stets qualitativ die gleichen Produkte, Dimethyltoluidin und ein Kondensationsprodukt von Toluidin und Formaldehyd erhalten wurde. Hierüber wird in nächster Zeit ausführlicher berichtet werden.

1) Zeitschr. f. Elektrochemie **4**, 434.

(Eingegangen: 2. September.)

PATENTNACHRICHTEN

für die elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Patenterteilungen.

Erteilt am 25. August 1902:

Schranz, Unter-Eschbach, Vorrichtung zum Trennen von Stoffen, wie Erzen, Kohlen u. s. w., nach ihren spezifischen Gewichten. Nr. 134740 vom 1. 1. 01. Kl. 1a.

Klein, Desloge, V. St. A., Vorrichtung zum Sortieren von Erzen. Nr. 134742 vom 17. 2. 01. Kl. 1a.

Dermott, London, Vorrichtung zum Sieben von Erzen und anderen Stoffen vermittelst eines geneigten Siebes, welches sich unter Wasser in einem Behälter befindet, der mit einem anderen Behälter in Verbindung steht. Nr. 134743 vom 24. 3. 01. Kl. 1a.

Majert, Berlin, Verfahren zur Darstellung platinierter Kontaktsubstanzen. Nr. 134928 vom 29. 3. 01. Kl. 12g.

Kommandit-Gesellschaft für den Bau von Feuerungs-, Verdampf- und Trockenanlagen, L. Kaufmann & Co., Aachen, Verfahren zur Hochkonzentration von Säuren, insbesondere von Schwefelsäure. Zusatz zu Patent Nr. 129871. Nr. 134773 vom 23. 7. 01. Kl. 12i.

Rickmann, Kalk b. Köln, Verfahren znr Herstellung antimonsaurer Alkalien. Nr. 134774 vom 14. 8. 01. Kl. 12i.

Siemens & Halske, A.-G., Berlin, Verfahren und Apparat zur Darstellung hochozonisierter Luft. Nr. 134929 vom 25. 8 00. Kl. 12i.

Kollrepp, Berlin, und Wohl, Charlottenburg, Verfahren zur Gewinnung der basischen, stickstoffhaltigen Bestandteile aus feuchten Gasgemischen. Nr. 134775 vom 3. 5. 01. Kl. 12k.

Riasse und Sengeisen, Paris, Verfahren zur Herstellung von Sammlerplatten. Nr. 134726 vom 14. 12. 99. Kl. 31c.

Gesellschaft zur Verwertung der Patente für Glaserzeugung auf elektrischem Wege, Becker & Co., m. b. H., Köln a. Rh., Elektrischer Schmelzofen für Glas und dergl. Nr. 134935 vom 7. 6. 00. Kl. 32a.

Swinburne, London, Verfahren zur Gewinnung von Schwefel aus Schwefelerzen und Schwefelmetallen durch feuerflüssige Elektrolyse. Nr. 134734 vom 18. 6. 98. Kl. 40a.

Langbein & Co., Leipzig-Sellerhausen, Verfahren zur Herstellung sehr dichter, zäher und gleichmässiger Metallniederschläge auf elektrolytischem Wege. Nr. 134736 vom 30. 1. 01. Kl. 48a.

Betts, Lansingbourgh, Vorrichtung zum Heben und Senken der Kathoden zwecks Verdichtung der sich bei der Elektrolyse bildenden Niederschläge zwischen zwei Presswalzen. Nr. 134861 vom 30. 7. 01. Kl. 48a.

Mond, London, Verfahren zum elektrolytischen Niederschlagen und gleichzeitigen Verdichten von Zink. Nr. 134862 vom 9. 8. 01. Kl. 48a.

Jäger, Lüdenscheid, Verfahren zur Herstellung eines Metallüberzuges auf Aluminium. Nr. 134737 vom 11. 5. 00. Kl 48b.

Langhans, Berlin, Verfahren zur Metallisierung beliebig gestellter Unterlagen durch Ueberziehen, bezw. Tränken mit Lösungen von Verbindungen der Platinmetalle und des Goldes. Nr. 134738 vom 19. 11. 99. Kl. 48b.

Watzl und Frankenschwert, Nürnberg, Verfahren zum Ueberziehen von Metallen mit anderen Metallen durch Aufschmelzen. Zusatz zu Patent Nr. 129212. Nr. 134863 vom 8. 2. 02. Kl. 48b.

HOCHSCHUL- UND PERSONAL-NACHRICHTEN.

Leipzig. An Stelle des in Ruhestand getretenen a. o. Prof. Weddige wurde Dr. B. Rassow zum etatsmässigen a. o. Professor für chemische Technologie ernannt.

Utrecht. An Stelle der in den Ruhestand getretenen Professoren Mulder und Dibbits sind zu o. Professoren ernannt worden P. van Romburgh aus Buitenboy in Java und E. Cohen, a. o. Professor der Chemie in Amsterdam.

Würzburg. Prof. W. Wien hat den Ruf nach Leipzig (an Stelle von Boltzmann) abgelehnt. — Dr. C. Mebold wurde Assistent an der Untersuchungsstelle für Nahrungs- und Genussmittel.

Zum **Vorlesungsverzeichnis.** In **Aachen** wird von Prof. Borchers im folgenden Wintersemester Elektrometallurgie gelesen, was versehentlich in das offizielle Vorlesungsverzeichnis der Hochschule nicht aufgenommen worden ist.

BERICHTIGUNG.

Einige sinnentstellende Druckfehler, die der Autor korrigiert hatte, sind bei der Kontrolle der Umbruchrevisionen in Arbeiten von Herrn Dr. Jordis übersehen worden. Auf Wunsch bestätigen wir, dass die Schuld daran nicht den Autor trifft. Es muss heissen:

Band **7**, S. 470, Spalte 1, Zeile 17 von unten (6 mm)² statt 6 qmm.

Band **8**, S. 678 ff. zweimal Kieselgele statt Kieselgelée.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie (früher Deutsche Elektrochemische Gesellschaft).

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Landtagsabgeordneten Dr. H. T. Böttinger, Elberfeld, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Bunsen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit, und zwar nach dem Auslande unter Kreuzband, nach dem Inlande ohne solches, wie bei Tageszeitungen. Die Nachlieferung fehlender Nummern ist deshalb im Inlande möglichst bald bei der Bestell-Postanstalt nachzusuchen, ebenso ist diese — wie auch die Geschäftsstelle — von Adressenänderungen zu benachrichtigen. Etwaige weitere Mitteilungen über fehlende Hefte, insbesondere vom Auslande, sind an die Geschäftsstelle zu richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT
FÜR
ELEKTROCHEMIE.

Herausgegeben

von der Deutschen Bunsen Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie (früher Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft)

unter Leitung von

Prof. Dr. R. ABEGG-Breslau.

Verlag von WILHELM KNAPP in Halle a. S.

Nr. 41. 9. Oktober 1902. VIII. Jahrgang.

Die Zeitschrift für Elektrochemie erscheint wöchentlich einmal an jedem Donnerstag im monatlichen Umfang von etwa 8 Bogen. Das Abonnement kostet vierteljährlich Mk. 5,—. Für Mitglieder der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft kostenfrei. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post (Post-Zeitungs-Katalog Nr. 8485), sowie die Verlagsbuchhandlung von Wilhelm Knapp in Halle a. S., Mühlweg 19, entgegen; Inserate werden für die dreigespaltene Petitzeile mit 30 Pfg. berechnet. Bei Wiederholungen tritt Ermässigung ein.

Die Adresse der Redaktion für Manuskripte u. s. w. ist: Professor Dr. R. Abegg, Breslau, Kaiser Wilhelmstrasse 70. Alle geschäftlichen Zusendungen werden an Herrn Privatdozent Dr. H. Danneel, Aachen, Theresienstrasse 19, erbeten. Von Originalarbeiten werden, wenn andere Wünsche auf den Manuskripten oder Korrekturbogen nicht geäussert werden, den Herren Autoren 25 Sonderabdrücke zugestellt.

Inhalt des einundvierzigsten Heftes.

Namen- und Sach-Register.

(Fortsetzung umseitig.)

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 41. 9. Oktober 1902. VIII. Jahrgang.

DIE REAKTIONSGLEICHUNG BEI DER CALCIUMCARBID-REDUKTION.

Von *Fr. von Kügelgen.*

(Bemerkungen zu der gleichnamigen Notiz von Dr. B. Neumann.)

Herr Dr. B. Neumann hat meine Arbeit: „Studien über die reduzierende Kraft des Calciumcarbides“ [1]) in dieser Zeitschrift **8**, 40 (1902), sowie in der Chemiker-Zeitung [2]) unter dem Titel: „Metallgewinnung mittels Calciumcarbides“ einer Kritik unterzogen, auf welche ich in einer späteren Ausführung auf Grund weiterer Versuche noch zu antworten gedenke, zu der ich aber hier schon folgendes bemerken möchte, indem ich auf den Ton, den Herr Dr. Neumann angeschlagen hat, und seine persönlichen Angriffe einzugehen, verzichte.

1. Die Arbeit von Tarugi (Gaz. chim. ital. 1899, 1. Vol., S. 509, deutsches Referat Chem.-Ztg., Repert. **23**, 292) befasste sich ausser mit Reduktion der Oxyde nicht nur mit den Verbindungsformen des Kupfers allein, sondern erstreckte sich auch auf die Salze von Blei, Gold, Zinn, Wismut, Antimon, Kadmium, Zink, Nickel, Kobalt, Arsen und Quecksilber. Ferner sind auf der Pariser Weltausstellung nicht nur Metall- und Legierungsproben ausgestellt worden, sondern es wurde auch das Verfahren der gleichzeitigen Reduktion von Oxyd und Chlorid daselbst vorgeführt. Borchers berichtete darüber (Zeitschr. f. Elektroch. **7**, 232, 1. November 1900). Dieses muss ich zur Berichtigung anführen, um zu zeigen, dass meine von Neumann bestrittene Behauptung eine durchaus nicht unberechtigte war. Was nun die Aeusserung von Neumann über meine Arbeit anbetrifft, so sei hier nur darauf aufmerksam gemacht, dass zwischen qualitativen Versuchen allgemeiner Natur und quantitativen Messungen, die sich mit dem Einzelnen näher befassen, denn doch ein ganz wesentlicher Unterschied besteht.

2. Neumanns Reaktionsgleichungen lauteten:

$$3\,M_2O + CaC_2 = 3\,M_2 + CaO + 2\,CO, \quad (1)$$

bezw.

$$2\,M_2O + 2\,MCl + CaC_2 = 3\,M_2 + CaCl_2 + 2\,CO, \quad (2)$$

während ich den Reaktionsvorgang bei Besprechung der Bleireduktion durch Gleichungen zu veranschaulichen gesucht habe [3]), die allgemein folgendermaassen lauten:

$$M_2O + CaC_2 = M_2 + CaO + C_2, \quad (3)$$

$$4\,M_2O + C_2 = 4\,M_2 + 2\,CO_2. \quad (3a)$$

Hieraus ergiebt sich zusammengezogen:

$$5\,M_2O + CaC_2 = 5\,M_2 + CaO + 2\,CO_2. \quad (3b)$$

Für das Oxydchlorid gilt dann:

$$2\,MCl + CaC_2 = M_2 + CaCl_2 + C_2, \quad (4)$$

$$4\,M_2O + C_2 = 4\,M_2 + 2\,CO_2, \quad (4a)$$

$$4\,M_2O + 2\,MCl + CaC_2, = 5\,M_2 + CaCl_2 + 2\,CO_2. \quad (4b)$$

M bedeutet ein einwertiges Element. Ich muss dieses vorausschicken, um zu zeigen, dass meiner Auffassung nach Gleichung 3b und 4b nur das Endresultat wiedergeben. Calcium und Kohlenstoff wirken verschieden schnell bei der Reduktion, und es tritt das erstere zuerst in Aktion, so dass durchaus nicht aller Kohlenstoff gleichzeitig mit dem Calcium durch den Sauerstoff des Oxydes verbrannt wird. Ich erinnere hieran, weil es für die Beurteilung meiner von Neumann citierten Ausbeuten, welche ich bei meinen quantitativen Messungen erhielt, ganz wesentlich ist.

Die Formeln 1 und 2 sind für Neumann — soweit aus seiner Veröffentlichung ersichtlich — nicht das Endresultat, sondern das Bild des Verbrennungsvorganges selbst, d. h. gleichzeitig mit dem Calcium wird aller Kohlenstoff zu Kohlenoxyd verbrannt. Dieses „primär“ gebildete Kohlenoxyd soll dann noch nachher „sekundär“ reduzierend wirken, indem es, wenn genügend Oxyd vorhanden, durch den Sauerstoff desselben zu Kohlensäure verbrennt. Ich hatte eine direkte Kohlensäurebildung angenommen.

Die Richtigkeit seiner Ansicht will Neumann durch gasanalytische Untersuchungen beweisen, durch deren Resultate er die von mir gefundenen Ausbeuten bei der Metallreduktion zu erklären

1) Diese Zeitschrift **7**, 541, 557, 573 (1901).
2) Chemiker-Zeitung **26**, 716 (1902).
3) Diese Zeitschrift **7**, 544, 549.

sucht. Hierbei geht er von der Voraussetzung aus, dass, wenn überhaupt Kohlenoxyd nachgewiesen werden kann, dieses die Formeln 3b und 4b umstösst. Dieses muss ich durchaus als Trugschluss hinstellen, denn das Vorhandensein geringer Mengen Kohlenoxyd lässt sich bei derartigen Versuchen leicht auf Ursachen zurückführen, die durch die Art der Ausführung bedingt sind. (Wenn infolge unvollständiger Zerkleinerung oder nicht ausreichender Mischung Carbid an einigen Stellen im Ueberfluss ist, so wäre eine Kohlenoxydbildung dort leicht möglich.)

Grössere Mengen Kohlenoxyd müssen stutzig machen, zeigen allenfalls aber doch nur an, dass sich bei der Reduktion Kohlenoxyd neben Kohlensäure bildet. Eine primäre Kohlenoxydbildung ist keineswegs noch dadurch bewiesen. Neumann führte nun Versuche aus mit Bleichlorid und Bleioxyd und fand, dass die Reaktionsgase neben 55,5 % CO_2 noch 45,5 % CO enthielten. Dieses Verhältnis von Kohlensäure und Kohlenoxyd würde nun einer Bleireduktion von 82,2 % nach Gleichung 4b entsprechen. Neumann macht nun darauf aufmerksam, dass diese Zahl mit den Metallausbeuten übereinstimmt, die ich bei der Reduktion des Oxydes allein erhalten habe (85,53 und 84,14 %). Das ist ja ganz interessant, will aber nichts besagen, denn offenbar sind die thermischen Verhältnisse bei der Reduktion des Chloridoxydgemisches ganz andere, als bei der des Oxydes allein, so dass man von dem einen nicht direkt aufs andere schliessen kann.

Bei der Reduktion des Oxydchloridgemisches hatte ich 91,56 % Ausbeute nach Formel 4b erhalten. Neumann erklärt dieses allerdings dadurch, dass ich, nachdem die Reaktion durch äusseres Erwärmen eingeleitet war, noch nach erfolgter Reaktion kurze Zeit unter einer Chlorcalciumschicht geschmolzen hätte, und dass das gelöste Kohlenoxyd dann weiter reduzieren konnte [1]). Ich brauche wohl nur daran zu erinnern, dass die Reaktion sich sehr heftig, explosionsartig vollzieht, um deutlich genug zu zeigen, dass nach der Hauptreaktion eine Lösung grösserer Mengen Kohlenoxyd in der Schmelze nicht gut möglich ist. Bei der Kupfer-Reduktion aus dem Oxyde erhielt ich 94,97 % Ausbeute nach Formel 3b, welche Zahl Neumann nicht anführt (?), aus dem Chloridoxydgemische 87,88 % nach Formel 4b.

Dass ich bei Blei sowohl, wie bei Kupfer bessere Resultate erhielt, wenn ich grössere Mengen Carbid anwandte, beweist doch nur, was jedem, der derartige Reduktionsversuche ausgeführt hat, bekannt sein muss, dass beim Arbeiten mit kleineren Mengen nur bei einem grösseren Ueberschuss an Reduktionsmaterial eine vollständige Reduktion möglich ist, ferner bestätigt es, was ich durch qualitative Experimente nachgewiesen hatte [1]), dass bei einem Carbidüberschuss der Vorgang 3 gegenüber 3a in den Vordergrund tritt, d. h. die Reduktion mehr auf Kosten des Calciums als des Kohlenstoffs verläuft. Es lassen sich derartige Versuche im kleinen durchaus nicht direkt ins Grosse übersetzen, wie Neumann es thut, denn beim Arbeiten mit grösseren Mengen fällt eine Reihe der Fehlerquellen fort, die ein niedrigeres Resultat bedingen. Es würde also ein geringer Ueberschuss genügen, und könnte man, anstatt hierzu Calciumcarbid zu nehmen, ebenso gut, ohne die Stärke der Reaktion wesentlich zu vermindern, einen solchen von Reduktionskohle nehmen, indem man so die Kohlenstoffmenge gegenüber der Calciummenge im Reduktionsmaterial erhöht.

Beim Kupferchloridoxydgemische fand Neumann nach Gleichung 4b 71 % CO_2 und 29 % CO, wenn er das Chlorüroxydgemisch benutzte, 78,5 % CO_2 und 20,5 % CO. Das entspräche einer Ausbeute von 88,4 % für den ersten Fall, während ich 87,88 % gefunden hatte. Neumann macht auf diese Uebereinstimmung aufmerksam als Beweis für die Theorie der Kohlenoxydbildung. Wenn er indessen nach Formel 2, also seiner Gleichung nach arbeitete, fand er beim Bleichloridoxydgemisch 68,64 % CO_2 und 31,36 % CO (also mehr CO_2 als im ersten Fall) und beim Kupferchlorüroxydgemisch 62,37 % CO_2 und 37,63 % CO, bezw. 62,47 % CO_2 und 37,53 % CO [2]). Die hier gebildete Kohlensäure führt er auf Verbrennung des Kohlenoxyds durch den Luftsauerstoff zurück. Weshalb verbrannte denn in den ersten Fällen das Kohlenoxyd nicht? Vergleicht man diese Zahlen mit den vorher an-

1) Diese Zeitschrift 7, 549 (1901).

1) Diese Zeitschrift 7, 544, 545.

2) Vergl. Chem.-Ztg. 26, 717 (1902).

gegebenen, so sieht man deutlich, dass die „merkwürdige Uebereinstimmung“ doch wohl nur eine ganz zufällige sein kann.

Nun zu den gasanalytischen Untersuchungen selbst. Neumann findet verhältnismässig hohe Kohlenoxydmengen in den Reaktionsgasen. Ich muss indessen erklären, dass seine Untersuchungen durchaus nicht einwandfrei sind, weil die Reduktion in Tiegeln aus feuerfestem Thon ausgeführt wurde, welche bekanntlich für Gase vollständig durchlässig sind, es also nicht klar ist, woher das Kohlenoxyd stammte, das Neumann fand. Zur Kontrolle habe ich einen Versuch nach Vorschrift von Neumann ausgeführt, aber ohne die Tiegel mit Reduktionsmaterial zu beschicken. Die abgesaugten Gase bestanden, wie vorauszusehen war, aus den Feuergasen des Gasofens. Ferner habe ich eine Retorte ohne Tubus aus demselben Material an der Luft geprüft, wobei ich wieder bestätigt fand, dass dieselbe vollständig für Luft durchlässig war. Durch einen Flaschenaspirator konnte die Luft angesaugt werden, als wäre derselbe direkt mit der Atmosphäre in Verbindung gewesen.

Aus dem Gesagten geht deutlich hervor, dass die Ausführungen von Neumann weder beweisen können, dass eine primäre Kohlenoxydbildung stattfindet, noch dass zur Erreichung praktischer Ausbeuten im Grossen eine seiner Gleichung entsprechende Carbidmenge nötig ist. Ich werde selbstverständlich noch durch Versuche mit wirklich undurchlässigen Apparaten die Frage vollständig klar zu legen suchen und werde die erhaltenen Resultate dann bekannt machen.

ÜBER DIE ELEKTROCHEMISCHE REDUKTION VON KETONEN.

Von *K. Elbs* und *K. Brand*.

Bei der rein chemischen Reduktion von Ketonen erhält man je nach der Art des Ketons und des Reduktionsmittels sekundäre Alkohole, Pinakone, α- und β-Pinakoline. Natriumamalgam erzeugt sekundäre Alkohole mit oder ohne gleichzeitige Bildung von Pinakonen. Zinkstaub und Kalilauge wirkt auf fette Ketone nicht ein, verwandelt aber aromatische Ketone mit guter Ausbeute in sekundäre Alkohole [1]). Zinkstaub und verdünnte Schwefelsäure liefert aus aromatischen Ketonen im wesentlichen Pinakone [2]), Zink und konzentrierte Salzsäure β-Pinakoline [3]). Für Zink und Eisessig ist die Gesetzmässigkeit nachgewiesen [4]), dass die rein aromatischen Ketone leicht, die fettaromatischen Ketone langsam zu Pinakonen reduziert werden, während fette und aromatisch substituierte fette Ketone unangegriffen bleiben. Ueber die elektrochemische Reduktion von Ketonen hat der eine von uns schon eine kurze Mitteilung in der Zeitschrift für Elektrochemie **7**, 644 gemacht; ferner beschreibt das D. R.-P. Nr. 113719 von E. Merck die kathodische Reduktion von Aceton zu Isopropylalkohol und Pinakon. Ausserdem hat H. Kauffmann (Zeitschrift für Elektrochemie **4**, 462) in alkoholischer Natronlauge gelöste Ketone an einer Platinelektrode reduziert und aus Acetophenon $CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_5$ Acetophenonpinakon

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!> C(OH) - C(OH) <\!\!\begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix}$$

erhalten, aus *p*-Tetramethyldiaminobenzophenon $(CH_3)_2NC_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4N(CH_3)_2$ *p*-Tetramethyldiaminobenzhydrol

$$(CH_3)_2NC_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4N(CH_3)_2,$$

aus Benzil $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$, sowie aus Benzoïn $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$, Benzoïnpinakon (Tetraphenylerythrit)

$$C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot \underset{C_6H_5}{C(OH)} \cdot \underset{C_6H_5}{C(OH)} \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5.$$

Schliesslich ist es neuerdings J. Tafel (Zeitschr. f. Elektrochemie **8**, 288) gelungen, Aceton in schwefelsaurer Lösung an einer Quecksilberkathode glatt zu Isopropylalkohol zu reduzieren.

Bei der Untersuchung bot das Verhalten einer Anzahl von Ketonen in alkalischer und in saurer Lösung an Kathoden aus Platin, Kupfer und Zink nichts Bemerkenswertes; die Ergebnisse an Bleikathoden dagegen waren interessant.

1) Zagumenny, Ann. Chem. **184**, 74; Elbs, Journ. pr. Ch. **33**, 180 — 188.

2) Zincke und Thörner, Ann. Chem. **189**, 110.

3) Dieselben, Ber. **11**, 68.

4) Elbs und Schmitz, Journ. pr. Ch. **51**, 591.

A. Reduktion von Ketonen in alkalischer Lösung an Bleikathoden.

1. Aceton.

Bad: Becherglas mit eingesetzter Thonzelle als Anodenraum.

Anode: Bleirohrschlange.

Anodenflüssigkeit: konzentrierte Sodalösung.

Kathode: Gelochter Bleicylinder von 600 qcm einseitiger Oberfläche, vorbehandelt nach den Angaben von Tafel, Ber. 33, 2209—2224.

Kathodenflüssigkeit: Mischung aus 300 ccm Aceton und 200 ccm zehnprozentiger Natronlauge. Die Temperatur wird auf etwa 16^0 gehalten durch Wasserkühlung des Bades von aussen und von innen (mittels der Bleirohranode). Mit einer Stromdichte von 0,3 Amp. auf 100 qcm werden 310 Ampèrestunden zugeführt. Während der Reduktion entweicht immer Wasserstoff, der Aceton mitnimmt, wodurch merkliche Verluste entstehen. Dem Uebelstand, dass bald Trennung der Kathodenflüssigkeit in zwei Schichten, eine untere, stark alkalische und eine oben, überwiegend acetonhaltige, eintritt, muss durch häufiges Rühren abgeholfen werden. Man erhält eine mässige Ausbeute an Isopropylalkohol:

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 + 2\,H = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_3,$$

eine sehr geringe an Pinakon:

$$2\,CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 + 2\,H = \begin{array}{l} CH_3 \cdot C(OH) \cdot CH_3 \\ \quad\quad | \\ CH_3 \cdot C(OH) \cdot CH_3; \end{array}$$

nebenbei bilden sich noch Mesityloxyd, Phoron und andere Kondensationsprodukte.

Ersetzt man in der Kathodenflüssigkeit das Aetznatron durch Natriumacetat, so bedeutet das keine merkliche Verbesserung.

2. Methyläthylketon

verhält sich wie Aceton; die Ausbeuten sind hier noch ungünstiger.

3. Acetophenon.

Das Bad ist ebenso eingerichtet, wie bei der Reduktion des Acetons. Kathodenflüssigkeit:

20 g Acetophenon,
325 ccm Alkohol von 96 %,
75 ccm Wasser,
4 g krystallisiertes Natriumacetat.

Während der Elektrolyse wird auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt; mit einer Stromdichte von 0,5 Amp. auf 100 qcm werden statt der für die Bildung des sekundären Alkohols

$$CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_5 + 2\,H = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$$

berechneten 9 Ampèrestunden deren 10 zugeführt, da stetig etwas Wasserstoff gasförmig entweicht. Nach Beendigung der Reduktion neutralisiert man die Kathodenflüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure, destilliert sofort den Alkohol ab, verdünnt den Rückstand mit Wasser, wäscht das ausgefällte Oel im Scheidetrichter mit Wasser zur Entfernung des Natriumsulfates, nimmt es in Aether auf, trocknet diese Lösung mit Chlorcalcium und lässt sie verdunsten. Aus dem abgeschiedenen Oel schiessen dicke, derbe Prismen an, die man absaugt, rasch mit etwas Alkohol wäscht und zwischen Fliesspapier trocknet; das abgesaugte, durch Erwärmen von Alkohol befreite Oel liefert allmählich eine weitere, mit der ersten übereinstimmende Krystallisation. Die Prismen bestehen aus reinem Acetophenonpinakon

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ C_6H_5 \end{array}\!\!> C(OH) - C(OH) <\!\!\begin{array}{c} CH_3 \\ C_6H_5 \end{array}.$$

Sie schmelzen unzersetzt bei 120^0 und krystallisieren aus Weingeist in langen Spiessen, nicht, wie aus Methylphenylcarbinol, in derben Prismen. Die Ausbeute beträgt 7 bis 8 g.

Durch fraktionierte Destillation des Oeles erhält man in mässiger Ausbeute eine konstant bei 202^0 siedende, farblose Flüssigkeit, reines Methylphenylcarbinol $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$.

4. Benzophenon.

Kathodenflüssigkeit: Siedende Lösung von 30 g Benzophenon [1]) und 6 g krystallisiertes Natriumacetat in 500 ccm Alkohol und 100 ccm Wasser. Stromzufuhr: 10 Ampèrestunden statt der für die Reduktion zum sekundären Alkohol berechneten 8,9 Ampèrestunden bei einer Stromdichte von 0,6 Amp. auf 100 qcm. Die Wasserstoffentwicklung ist ganz gering; die Aufarbeitung der Kathodenflüssigkeit geschieht wie beim Acetophenon. Das krystalline Rohprodukt krystallisiert man aus warmem Petroläther um und erhält dadurch reines, bei 67^0 bis 68^0 schmelzendes Benzhydrol in einer Ausbeute bis zu 90 % der Theorie. Die Reduktion verläuft also fast quantitativ nach der Gleichung

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5 + 2\,H = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$$

und eignet sich vorzüglich als Darstellungsmethode des Benzhydrols.

---

1) Elbs, Journ. pr. Ch. 35, 465; Darstellung von Benzophenon.

5. Phenyl-*p*-Tolylketon.

Kathodenflüssigkeit: Siedende Lösung von 30 g Phenyltolylketon[1]) und 6 g Natriumacetat in 500 ccm Alkohol und 100 ccm Wasser.

Stromzufuhr: 9 Ampèrestunden statt der für die Carbinolbildung erforderlichen 8,46 Ampèrestunden mit einer Stromdichte von 0,6 bis 0,8 Amp. auf 100 qcm; anfänglich keine, später geringe Wasserstoffentwicklung. Aufarbeitung der reduzierten Lösung wie beim Benzophenon. Man erhält 80 bis 90 % der theoretischen Ausbeute an Phenyl-*p*-Tolylcarbinol

$$C_6H_5 \cdot \underset{(1)}{CH(OH)}\, C_6H_4 \cdot \underset{(4)}{CH_3}$$

vom Schmelzpunkt 52°; somit empfiehlt sich auch hier die elektrochemische Reduktion als Darstellungsmethode.

6. Phenyl-*m*-Xylylketon[2]).

Reduktion und Verarbeitung wie beim Benzophenon. Das Reduktionsprodukt ist seinem sonstigen Verhalten nach Phenyl-*m*-Xylylcarbinol, krystallisiert aber nicht wie das früher von Elbs[3]) erhaltene Carbinol in bei 57° schmelzenden Prismen, sondern bleibt flüssig, auch nach Impfung mit krystallisiertem Phenyl-*m*-Xylylcarbinol. Vielleicht liegt hier eine labile Form

H H
H CO H
H H CH₃ CH₃
H H

vor, während dem stabilen krystallisierten Carbinol das Schema

H CH₃
H CO H
H H H CH₃
H H

zukommt.

7. Phenyl-α-Naphthylketon.

Kathodenflüssigkeit: 30 g Phenyl-α-Naphthylketon[4]) und 6 g krystallisiertes Natriumacetat, gelöst in 550 ccm siedendem Alkohol und 50 ccm Wasser. Stromzufuhr statt der theoretisch verlangten 7,2 Ampèrestunden 8,0 Ampèrestunden mit einer Stromdichte von anfänglich 1 Amp., später 0,8 bis 0,6 Amp. auf 100 qcm. Auf der Kathode und der Thonzelle ausgeschiedenes Reduktionsprodukt wird durch Abspülen mit siedendem Alkohol, dann mit Aether der Kathodenflüssigkeit zugeführt, die ganze Lösung mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert, der Alkohol abdestilliert und das zurückbleibende Oel mit Wasser gewaschen. Erstarrt es hierbei, so saugt man die Krystallmasse ab, andernfalls nimmt man das Oel in Aether auf, filtriert die Lösung, versetzt sie mit etwas Alkohol und lässt sie durch langsame Verdunstung krystallisieren. Aus der rohen Krystallmasse erhält man durch Umkrystallisieren aus Aether-Alkohol reines Phenyl-α-Naphthylcarbinol

H CH(OH)·C₆H₅
H H
H H
H H

vom Schmelzpunkt 86,5°. Die Ausbeute ist befriedigend trotz der erheblichen Verluste bei der Reinigung.

8. *p*-Oxybenzophenon.

Dieses Keton[1]) lässt sich nach dem oben angewendeten Verfahren nicht reduzieren, weil sich auf die Kathode eine schwarzgraue Schicht niederschlägt, welche die kathodische Reduktionswirkung hindert, so dass der Wasserstoff unbenutzt entweicht.

9. *p*-Oxybenzophenonbenzoat[2]).

Günstiger als das *p*-Oxybenzophenon verhält sich sein Benzoësäureester, der in mässiger Ausbeute nach der Gleichung:

$$C_6H_5 \cdot \underset{(1)}{CO} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(4)}{OOC} \cdot C_6H_5 + 2\,H$$
$$= C_6H_5 \cdot \underset{(1)}{CH(OH)} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(4)}{OOC} \cdot C_6H_5$$

das *p*-Oxybenzhydrolbenzoat liefert.

Eine siedende Lösung von 10 g *p*-Oxybenzophenonbenzoat und 1 g Natriumacetat in 200 g Alkohol wird in der früher beschriebenen Weise reduziert mit der einzigen Abweichung, dass die Kathodenflüssigkeit, um eine Verseifung des Esters durch das sich anreichernde Alkali zu verhindern, ab und zu mit Essigsäure neutralisiert wird. Das wie üblich erhaltene Rohprodukt krystallisiert aus verdünntem Alkohol in feinen, flockig zusammengeballten Nadeln, die nach dem Trocknen einen weissen, filtrierpapierähnlichen Filz bilden und bei 112° bis 113° schmelzen.

---

1) Darst. Elbs, Journ. pr. Chem. **35**, 466.
2) Darst. Elbs, Journ. pr. Chem. **35**, 469.
3) Elbs, Journ. pr. Chem. **35**, 184.
4) Darst. Zincke, Ber. **6**, 1238; Elbs, Journ. pr. Chem. **35**, 502.

1) Darst. Grucarevic und Merz, Ber. **6**, 1245.
2) Darst. Grucarevic und Merz, Ber. **6**, 1245.

Die Elementaranalyse gewährt keine Entscheidung über die Natur des Reduktionsproduktes; die Molekulargewichtsbestimmung im Verein mit den sonstigen Eigenschaften der Verbindung dagegen beweist, dass das Carbinol vorliegt.

Molekulargewicht, berechnet für $C_{20}H_{16}O_3 = 304$; gefunden durch Gefrierpunktserniedrigung von Benzol I. 272; II. 294.

10. Tetramethyl-*p*-Diaminobenzophenon.

Das technische Michlersche Keton muss vor der Reduktion aus Alkohol umkrystallisiert werden.

Kathodenflüssigkeit: 20 g Tetramethyldiaminobenzophenon, 460 ccm Alkohol, 40 ccm Natronlauge von 10 %. Stromzufuhr 4,2 Ampèrestunden, Stromdichte 0,75 Amp.

Aus Benzol krystallisiert das in gewohnter Weise erhaltene Rohprodukt in farblosen, triklinen Prismen, die bei 96° schmelzen, also reines Tetramethyldiaminobenzhydrol sind; die Ausbeute an reinem Carbinol beträgt etwa 60 % der Theorie.

11. Dibenzylketon.

Die Reduktion des Dibenzylketons verläuft anscheinend wie die der anderen Ketone, die Natur des öligen Reduktionsproduktes war aber bisher nicht mit Sicherheit festzustellen.

Ein Versuch, bei der Reduktion ohne Diaphragma zu arbeiten, wurde mit Benzophenon angestellt. Er ergab Benzhydrol, aber in schlechter Ausbeute und stark durch harzige Stoffe verunreinigt; das Diaphragma lässt sich also nicht wohl entbehren.

B. Reduktion von Ketonen in saurer Lösung an Bleikathoden.

1. Aceton.

Während der Ausführung dieser Versuche wurde das D. R.-P. Nr. 113719 bekannt; die Angabe desselben, dass in saurer Lösung bei der Reduktion des Acetons weit mehr Pinakon entsteht als in alkalischer, stimmt mit unseren Befunden überein.

Das Bad wird genau so angeordnet, wie bei der Reduktion in alkalischer Lösung. Anodenflüssigkeit: Verdünnte Schwefelsäure von 5 bis 10 %. Kathodenflüssigkeit: 300 g Aceton, gelöst in 300 ccm zehnprozentiger Schwefelsäure. Stromzufuhr: 320 Ampèrestunden mit einer mittleren Stromdichte von 0,5 Amp. auf 100 qcm. Durch Wasserkühlung wird die Temperatur auf 15 bis 16° gehalten und gelegentlich die aus dem Kathodenraum in den Anodenraum ausgewanderte Schwefelsäure ersetzt. Kondensationsprodukte, wie Mesityloxyd und Phoron, treten nur spärlich auf. Nach Beendigung der Elektrolyse wird die Kathodenflüssigkeit mit fester Soda neutralisiert und mit Pottasche ausgesalzen. Die auf der Salzlösung schwimmende Schicht von Aceton, Isopropylalkohol und Pinakon wird abgehoben und fraktioniert destilliert. Man erhält etwa 120 g reinen, bei 83° siedenden Isopropylalkohol und 60 g krystallisiertes, bei 49,5° schmelzendes Pinakonhydrat. (Im Winter krystallisiert aus der Kathodenflüssigkeit ohne weiteres bei längerem Stehen die Hauptmenge des Pinakonhydrats in reinem Zustand aus; gewinnt man dagegen das Pinakon durch fraktionierte Destillation, so fängt man den zwischen 150° und 180° übergehenden Anteil auf, versetzt ihn unter kräftigem Rühren tropfenweise mit Wasser und saugt den Krystallbrei von Pinakonhydrat ab.)

2. Methyläthylketon.

Die Reduktion des Methyläthylketons verläuft der des Acetons analog; man erhält die bei 50° schmelzende Modifikation des Methyläthylpinakons

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>C(OH)-C(OH)\!<\!\!\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2CH_3 \end{matrix}$$

und bei 99° siedenden sekundären Butylalkohol $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Die Reinigung der Produkte ist schwierig und die Ausbeute unbefriedigend.

3. Acetophenon.

Bei der Reduktion entstehen ungefähr gleiche Mengen Methylphenylcarbinol

$$CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$$

und Acetophenonpinakon

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>C(OH)-C(OH)\!<\!\!\begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix}.$$

Kathodenflüssigkeit: 20 g Acetophenon, 320 Alkohol (96 %), 40 g Schwefelsäure (zehnprozentig), 35 g Wasser; in der Siedehitze reduziert mit einer Stromzufuhr von 10,5 Ampèrestunden bei einer Stromdichte von 0,5 bis 0,8 Amp.; es entweicht stetig etwas Wasserstoff. Nach Beendigung der Reduktion wird die Kathodenflüssigkeit mit fester Soda neutralisiert, der Alkohol abdestilliert und das rückständige Oel in der gleichen Weise verarbeitet, wie bei der

alkalischen Reduktion des Acetophenons. Man erhält ungefähr 7,5 g reines, bei 120° schmelzendes Acetophenonpinakon und ebensoviel reines, bei 202° siedendes Methylphenylcarbinol. Die Ausbeuten stimmen also ziemlich mit denen bei alkalischer Reduktion überein, die Reduktion in saurer Lösung ist aber bequemer.

4. Benzophenon.

Hier gestaltet sich die Reduktion verwickelter; als Hauptprodukte entstehen Benzophenonpinakon und Benzhydrol, als Nebenprodukt Diphenylmethan. Benzophenonpinakon jedoch ist in dem sauren Elektrolyten unbeständig und verwandelt sich unter Wasserabspaltung in α-Benzpinakolin unter der Einwirkung verdünnter Phosphorsäure (1), in β-Benzpinakolin unter der von verdünnter Schwefelsäure (2):

$$(1)\quad \frac{C_6H_5}{C_6H_5}>C(OH)-C(OH)<\frac{C_6H_5}{C_6H_5} = \frac{C_6H_5}{C_6H_5}>C\overset{O}{\frown}C<\frac{C_6H_5}{C_6H_5} + H_2O.$$

$$(2)\quad \frac{C_6H_5}{C_6H_5}>C\overset{O}{\frown}C<\frac{C_6H_5}{C_6H_5} = \begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>C\cdot CO\cdot C_6H_5.$$

Reduziert man unter den beim Acetophenon angegebenen Bedingungen, also in der Wärme mit mässiger Stromdichte, so tritt als Hauptprodukt β-Benzpinakolin auf; Erhöhung der Stromdichte und Ersatz des Alkohols in der Kathodenflüssigkeit durch Aceton ändert daran nichts; bei sehr geringer Stromdichte und niedriger Temperatur (0° bis + 2°) tritt das β-Benzpinakolin ganz zurück, und es entsteht wesentlich Benzhydrol neben Diphenylmethan — die Reduktion geht also wie bei manchen Nitrokörpern bei niedriger Stromdichte und Spannung weiter als bei hoher Stromdichte und hoher Spannung. Ersetzt man gleichzeitig den Alkohol durch Aceton und die Schwefelsäure durch Phosphorsäure, so erhält man in der Wärme und bei hoher Stromdichte in befriedigender Ausbeute α-Benzpinakolin. Dieses krystallisiert aus der Kathodenflüssigkeit mit Krystallaceton aus; durch Umkrystallisieren aus Aceton gewinnt man mehrere Millimeter grosse, klare, körnige Krystalle, die ihr Krystallaceton an der Luft unter Verwitterung rasch abgeben; die Verbindung enthält der Analyse zufolge 5 Mol. Krystallaceton.

Angewandte Substanz: 0,175 g; Gewichtsverlust: 0,080 g.

Berechnet für $C_{26}H_{20}O + 5\ CH_3COCH_3$: 0,079 g.

5. Phenyl-*p*-Tolylketon.

Bei geringer Stromdichte in niederer Temperatur entsteht als Reduktionsprodukt Phenyl-*p*-Tolylcarbinol neben Phenyl-*p*-Tolylpinakon; bei höherer Stromdichte und höherer Temperatur tritt die Carbinolbildung ganz zurück und die elektrochemische Reduktion eignet sich sehr gut zur Darstellung des Phenyltolylpinakons

$$\begin{matrix} C_6H_5\cdot C(OH)\cdot C_6H_4\cdot CH_3\ (4) \\ |\ (1) \\ C_6H_5\cdot C(OH)\cdot C_6H_4\cdot CH_3\ (4). \end{matrix}$$

Kathodenflüssigkeit: 10 g Phenyl-*p*-Tolylketon, 180 ccm Alkohol, 20 g zehnprozentige Schwefelsäure; Stromzufuhr 1,5 Ampèrestunden mit 2 Amp. auf 100 qcm; Elektrolyt siedend. Die beim Erkalten sich abscheidenden Krystalle werden abfiltriert, das Filtrat mit Sodalösung neutralisiert und ein Teil des Alkohols abgedunstet, worauf eine weitere Menge Pinakon auskrystallisiert. Man erhält im ganzen 8,7 g reines, bei 164° schmelzendes Pinakon, entsprechend 87 % der theoretischen Ausbeute.

6. Phenyl-*m*-Xylylketon.

Hier verläuft die Reduktion, wie beim Phenyltolylketon, doch verwendet man wegen der Schwerlöslichkeit des Phenyl-*m*-Xylylpinakons in Alkohol besser Aceton als Lösungsmittel.

Kathodenflüssigkeit: Siedende Lösung von 20 g Phenylxylylketon in 180 ccm Aceton und 20 ccm Schwefelsäure von 10 %. Stromzufuhr 3 Ampèrestunden mit einer Stromdichte von 4 Amp. auf 100 qcm. Beim Erkalten scheidet sich reines Phenyl-*m*-Xylylpinakon

$$\begin{matrix} C_6H_5\cdot C(OH)\cdot C_6H_3(CH_3)_2\ (2\cdot 4) \\ |\ (1) \\ C_6H_5\cdot C(OH)\cdot C_6H_3(CH_3)_2\ (2\cdot 4) \end{matrix}$$

in gut ausgebildeten, bei 167° schmelzenden Krystallen aus. Das später ausfallende Oel liefert, aus Benzol umkrystallisiert, noch etwas Pinakon. Die Gesamtausbeute beträgt nur 40 bis 50 % der Theorie.

7. Phenyl-α-Naphtylketon.

Infolge der Empfindlichkeit des Phenyl-Naphtylpinakons gegen Säuren erhält man bei der in üblicher Weise ausgeführten Reduktion nicht dieses, sondern sein Umwandlungsprodukt, das bei 134⁰ schmelzende[1]) Phenyl-α-Naphtyl-β-Pinakolin

$$\begin{matrix} C_6H_5 \diagdown \\ \alpha\text{-}C_{10}H_7 - C \cdot CO \cdot C_6H_5. \\ \alpha\text{-}C_{10}H_7 \diagup \end{matrix}$$

Die Ausbeute lässt zu wünschen übrig.

8. p-Aethoxybenzophenon

verhält sich bei der Reduktion genau wie das Phenyl-α-Naphtylketon; man erhält in mässiger Ausbeute das bei 110⁰ schmelzende p-Aethoxybenz-β-Pinakolin

$$\begin{matrix} C_6H_5 \diagdown \\ (4)\ C_2H_5OC_6H_4 - C \cdot CO \cdot C_6H_5. \\ (4)\ C_2H_5OC_6H_4 \diagup (1) \end{matrix}$$

9. p-Oxybenzophenon

liefert das normale Reduktionsprodukt p-Oxybenzpinakon

$$\begin{matrix} C_6H_5 \cdot C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot OH \\ \quad | (1) \qquad\qquad (4) \\ C_6H_5 \cdot C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot OH \\ \qquad\qquad\qquad (4) \end{matrix}$$

als gelblichweisses, bei 80⁰ schmelzendes Pulver, freilich in unbefriedigender Ausbeute.

10. Phtalyl-p-Aminobenzophenon
(Benzoylphtalanil)

wird gleichfalls zum Pinakon reduziert. Die Ausbeute an dem unscharf bei 140⁰ schmelzenden Phtalylaminobenzophenonpinakon

$$\begin{matrix} C_6H_4 <^{CO}_{CO}> NC_6H_4 \cdot C(OH) \cdot C_6H_5 \\ (4) \qquad | (1) \\ C_6H_4 <^{CO}_{CO}> NC_6H_4 \cdot C(OH) \cdot C_6H_5 \\ (4) \end{matrix}$$

ist mangelhaft.

Die Ergebnisse der Untersuchung lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen:

1. Die elektrochemische Reduktion von Ketonen in alkalischer Lösung an Bleikathoden liefert die nämlichen Produkte, wie die chemische Reduktion mit Natriumamalgam oder mit Zinkstaub und Alkali; das Verfahren eignet sich in vielen Fällen als Darstellungsmethode der Benzhydrole.

2. Die elektrochemische Reduktion von Ketonen in saurer Lösung (verdünnte Schwefelsäure oder Phosphorsäure) an Bleikathoden führt zu Pinakonen; falls diese gegen Säuren empfindlich sind, erhält man an ihrer Stelle die entsprechenden α-, bezw. β-Pinakoline. Aus diesem Grunde ist das elektrochemische Verfahren nicht so allgemein als Darstellungsmethode aromatischer Pinakone verwendbar, wie die von Elbs und Schmitz ausgearbeitete Reduktion mit Eisessig und Zinkstaub. Anderseits wirkt aber die elektrochemische Reduktion kräftiger als Zinkstaub und Eisessig, und die für dieses Reduktionsmittel aufgestellten Gesetzmässigkeiten gelten für sie nicht; es werden fette Ketone gleich wie aromatische reduziert, nur mit dem Unterschied, dass aus fetten und fettaromatischen Ketonen sekundäre Alkohole und Pinakone nebeneinander, aus rein aromatischen Ketonen im wesentlichen nur Pinakone entstehen.

Ueber die elektrochemische Reduktion von Diketonen werden wir später berichten.

Giessen, im Juli 1902.
Physik.-chemisches Universitäts-Laboratorium.

(Eingegangen: 13. August.)

1) Elbs, Journ. pr. Chem. **35**, 505.

BEMERKUNGEN ZU DEM D. R.-P. Nr. 130742: REDUKTION AROMATISCHER NITROKÖRPER ZU AMINEN.

Von *K. Elbs* und *K. Brand*.

Eine Patentbeschreibung verfolgt andere Zwecke als eine rein wissenschaftliche Veröffentlichung und muss demgemäss beurteilt werden. Wenn wir uns mit dem Wortlaut der Patentbeschreibung des praktisch und theoretisch wichtigen D. R.-P. Nr. 130742 von C. F. Boehringer & Söhne befassen, so geschieht es nur um zu verhindern, dass Verwirrung in ein Gebiet der organischen Elektrochemie gebracht wird, das gerade erst im Laufe der letzten Jahre durch vielseitige und umfassende Untersuchungen geklärt worden ist.

Es findet sich nämlich in der Patentbeschreibung die Angabe, dass an einer Kupferkathode, eventuell unter Zusatz von Kupferpulver, die Reduktion des *m*-Nitranilins zu *m*-Phenylendiamin glatt gelingt, während Elbs und Kopp nach ihrer Methode kein *m*-Phenylendiamin erhalten konnten. Diese Angabe ist nach mehreren Richtungen irreführend und unzutreffend. Denn:

1. beschreiben Elbs und Kopp ein Verfahren zur Darstellung von Azokörpern; sie wollten das *m*-Nitranilin zum Diaminoazobenzol und nicht zum Phenylendiamin reduzieren. Es müsste also richtig heissen: Elbs und Kopp ist es gelungen, ohne wesentliche Bildung von *m*-Phenylendiamin des *m*-Nitranilin zu *m*-Diaminoazobenzol zu reduzieren.

2. hat Elbs (Zeitschrift für Elektrochemie 7, 133) die verschiedenen Gründe aufgezählt, weshalb bei seinem Verfahren Amine neben oder statt Azokörpern entstehen können, bezw. müssen, und speziell für das *m*-Nitranilin und einige seiner Homologen angegeben, in welchem Betrage *m*-Diamine entstehen, wenn man an einer Nickelkathode reduziert.

3. Die Verwendung von Nickeldrahtnetzkathoden bei der Darstellung von Azokörpern ist das Ergebnis vieljähriger Erfahrung, gewonnen durch Versuche über den Einfluss des Kathodenmaterials, deren Veröffentlichungen bis ins Jahr 1893 zurückreichen (Chem.-Zeitung 1893, 209). Nicht aus Zufall hat Elbs Drahtnetzkathoden aus Nickel statt der gleichfalls verwendbaren aus Kupfer empfohlen. (Siehe Elbs, Uebungsbeispiele für die elektrochemische Darstellung chemischer Präparate, Seite 75): „Ob man als Kathode Drahtnetze aus Nickel oder Kupfer wählt, ist oft gleichgültig; immerhin treten erfahrungsgemäss Störungen bei Kupfer leichter ein als bei Nickel.“

4. Wenn man für die Reduktion des *m*-Nitranilins zum Diaminoazobenzol eine Drahtnetzkathode aus Kupfer statt aus Nickel verwendet, so tritt eine etwas verstärkte Bildung von *m*-Phenylendiamin ein, und gerade deshalb schreibt das Verfahren von Elbs und Kopp Nickel vor. Veranlasst durch das D. R.-P. Nr. 130742 hat Herr Dr. Brand unsere alten Versuche wiederholt und durchaus bestätigt; Hauptprodukt ist auch bei Verwendung von Kupferdrahtnetz Diaminoazobenzol, untergeordnetes Nebenprodukt Phenylendiamin. Die betreffende Angabe des Patentes Nr. 130742 ist also unrichtig insofern, als der Zusatz von Kupferpulver nicht eventuell, sondern unbedingt notwendig ist, wenn man *m*-Phenylendiamin darstellen will.

Jedenfalls werden durch das D. R.-P. Nr. 130742 die von Elbs aufgestellten Gesetzmässigkeiten (Zeitschrift für Elektrochemie 7, 133 — 138; 141 — 146) nicht berührt; sie bleiben in voller Geltung, denn die Diaminbildung aus *m*-Nitranilin beruht nicht wie beim *o*- und *p*-Nitranilin auf der Entstehung von Chinonimiden als Zwischenprodukt, sondern auf der chemischen Einwirkung des Kupferpulvers auf das *m*-Aminophenylhydroxylamin. (Chilesotti, Zeitschrift für Elektrochemie 7, 768 — 773.) Der durch das Patent Nr. 130742 bekannt gegebene Fortschritt liegt in der Feststellung, dass die in den D. R.-P. Nr. 116942 und Nr. 117007 angegebene Wirkung gewisser Metalle sich nicht auf sauere Lösungen beschränkt, sondern auch in alkalischer Flüssigkeit sich äussert.

Giessen, im Juli 1902.
Physik.-Chemisches Universitäts-Laboratorium.

(Eingegangen: 13. August.)

ÜBER DIE ELEKTROCHEMISCHE REDUKTION DER *o*- UND DER *p*-NITROBENZOLSULFONSÄURE IN ALKALISCHER LÖSUNG.

Von *K. Elbs* und *Th. Wohlfahrt.*

In der Zeitschr. f. Elektrochemie 7, 133 — 138 und 141 — 146 findet sich von dem einen von uns die Zusammenstellung der Regeln, denen die elektrochemische Reduktion der Mononitrokörper in schwach alkalischer Lösung unterliegt. Ueber Nitrosulfonsäuren ist dort auf S. 141 angegeben, dass *m*-Nitrosulfonsäuren Azoverbindungen liefern und dass vermutlich das nämliche auch für die entsprechenden *o*- und *p*-Isomeren der Fall sein werde. Belege für diese Vermutung fehlen bisher noch wegen der schwierigen Gewinnung von Vertretern dieser Körperklasse. Inzwischen ist durch eine Veröffentlichung von

J. J. Blanksma (Chem. Centr. 72, I, 1363 [1901]) die *o*- wie die *p*-Nitrobenzolsulfonsäure leicht zugänglich geworden, und wir haben diesen Fortschritt benutzt, um eine Lücke in den erwähnten Reduktionsregeln auszufüllen.

p-Nitrobenzolsulfonsäure. Aus *p*-Nitrochlorbenzol wird nach Blanksma mittels Natriumdisulfid *p*-Dinitrodiphenyldisulfid dargestellt und dieses durch Oxydation mit rauchender Salpetersäure in die *p*-Nitrobenzolsulfonsäure übergeführt. Aus dem rohen Oxydationsprodukt gewinnt man leicht das *p*-nitrobenzolsulfonsaure Kalium in grossen, blassgelben, flachen Prismen, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten.

Die Reduktion der *p*-Nitrobenzolsulfonsäure führt zuerst zum azobenzol-*p*-disulfonsauren Kalium:

$$2\,NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3K + 8H = 4H_2O + KSO_3 \cdot C_6H_4 \cdot N{=}N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3K,$$

dann zum hydrazobenzoldisulfonsauren Kalium;

$$KSO_3 \cdot C_6H_4N = NC_6H_4 \cdot SO_3K + 2H$$
$$= KSO_3 \cdot C_6H_4NH - NHC_6H_4 \cdot SO_3K.$$

Anode: Bleistreifen in einer mit mässig konzentrierter Kaliumkarbonatlösung gefüllten Thonzelle.

Kathode: Nickeldrahtnetzcylinder von 200 qcm einseitiger Oberfläche; als Bad ein schlankes Becherglas; als Kathodenflüssigkeit 15 g *p*-nitrobenzolsulfonsaures Kalium, heiss in 150 ccm Wasser gelöst. Bei einer Kathodenstromdichte von 6 bis 8 Amp. auf 100 qcm verläuft die Reduktion äusserst glatt ohne Entwicklung von Wasserstoff. Wenn die theoretische Stromzufuhr, 6,7 Ampèrestunden, erreicht ist, was sich ziemlich scharf durch beginnende Wasserstoffentwicklung kennzeichnet, leitet man noch 5 Minuten Strom ein, giesst dann die heisse Kathodenflüssigkeit in ein Becherglas und bläst zur Oxydation geringer Mengen von *p*-hydrazobenzoldisulfonsaurem Kalium kurze Zeit Luft durch. Beim Erkalten krystallisiert das Kaliumsalz der Azobenzol-*p*-Disulfonsäure in gelbroten Prismen aus, welche $2^1/_4$ Mol Krystallwasser enthalten. Strom- und Stoffausbeute sind fast quantitativ. Die Eigenschaften stimmen mit denen überein, welche C. Laar (Journ. prakt. **20**, 264 [1879]; Ber. **14**, 1928 [1881]) angiebt.

Für die Reduktion zur Hydrazoverbindung arbeitet man besser in konzentrierterer Lösung; man löst als Kathodenflüssigkeit 20 g *p*-nitrobenzolsulfonsaures Kalium in 120 ccm siedendem Wasser und reduziert in dem oben beschriebenen Bad mit einer Stromdichte von 6 bis 8 Amp. auf 100 qcm erst bis zur Azostufe, dann mit 2 bis 3 Amp. auf 100 qcm zur Hydrazostufe. (Erst 8,9 Ampèrestunden, dann noch 2,2 Ampèrestunden.) Von da ab wird das heisse Bad gekühlt und mit 0,5 bis 1 Amp. auf 100 qcm noch etwa 1 Ampèrestunde zugeführt, bis das Bad kalt geworden und die Hydrazoverbindung sich in solcher Menge ausgeschieden hat, dass die ganze Kathodenflüssigkeit zu einem steifen, farblosen Krystallbrei erstarrt. Der schwer filtrierbare Brei wird über Leinwand in mehrfacher Lage an der Pumpe abgesaugt und mit Alkohol und Petroläther gedeckt. Aus dem Filtrat lässt sich durch Zusatz von Alkohol noch eine weitere Menge ausfällen. Die Ausbeute ist sehr gut.

p-hydrazobenzoldisulfonsaures Kalium krystallisiert aus konzentrierter wässeriger Lösung in sehr feinen, farblosen Nadeln, löst sich in Wasser sehr leicht, in Alkohol und Petroläther gar nicht und oxydiert sich in lufttrockenem Zustande sehr langsam, in Lösung mässig rasch zur Azoverbindung. Limpricht giebt Ber. **14**, 1357 [1881) an, dass er durch Reduktion von *p*-azobenzoldisulfonsaurem Kalium mit Zinnchlorür die Hydrazosulfonsäure in Form farbloser Krystalltafeln erhalten habe. Laar (Ber. **14**, 1928 [1881]) erhielt auf dem von Limpricht angegebenen Wege nur Sulfanilsäure; wir können den Befund Laars bestätigen.

o-Nitrobenzolsulfonsäure wird ganz entsprechend wie die *p*-Säure aus *o*-Nitrochlorbenzol gewonnen. *o*-nitrobenzolsulfonsaures Kalium ist in Wasser äusserst leicht löslich und krystallisiert aus verdünntem Alkohol in kleinen hellgelben Blättchen. Noch leichter löst sich das Ammoniumsalz in Wasser; man erhält es aus 96 prozentigem Alkohol in gelben Blättchen krystallisiert.

Die Reduktion des *o*-nitrobenzolsulfonsauren Kaliums wurde genau wie die der *p*-Verbindung ausgeführt; sie verläuft aber ganz anders. Anfänglich färbt sich die gelbe Kathodenflüssigkeit rot; bevor die zur Erzeugung der Azoverbindung

erforderliche Stromzufuhr erreicht ist, beginnt Wasserstoff sich zu entwickeln und die Lösung färbt sich dunkelbraun, um schliesslich hellbraun zu werden. Beim Erkalten scheidet sich nichts aus, und die Flüssigkeit schwärzt sich; auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure fällt reichlich ein tiefgrüner, amorpher Farbstoff aus. Nebenbei enthält die Lösung *o*-Aminobenzolsulfonsäure und Benzidin-*o*-Disulfonsäure, die sich bequem durch Diazotieren und Kuppeln mit *R*-Salz nachweisen lassen; man erhält nämlich ein Gemisch zweier Azofarbstoffe: einen roten, von der *o*-Aminobenzolsulfonsäure abstammenden, der Wolle aus saurem Bade gelbrot färbt, und einen blauvioletten, von der Benzidin-*o*-Disulfonsäure abstammenden, der ungebeizte Baumwolle aus alkalischem Bade blauviolett färbt.

Wenn man die Stromzufuhr unterbricht, sobald sie zur Bildung einer Azoxybenzoldisulfonsäure der Berechnung nach ausreicht, so kann man sehr geringe Mengen einer solchen durch Aufarbeiten der Kathodenflüssigkeit gewinnen.

Verwendet man als Ausgangsmaterial statt des *o*-nitrobenzolsulfonsauren Kaliums das Ammoniumsalz, und ersetzt gleichzeitig an der Anode die Soda durch Ammoniumkarbonat, so wird die Kathodenflüssigkeit durch tiefrot hellbraun und schliesslich farblos; sie liefert dann über 80% der theoretischen Ausbeute von *o*-Aminobenzolsulfonsäure neben ganz geringen Mengen von Benzidin-*o*-Disulfonsäure.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die *p*-Nitrobenzolsulfonsäure bei der elektrochemischen Reduktion in schwach alkalischer Lösung an Nickelkathoden sich normal verhält, d. h. wie die *m*-Nitrobenzolsulfonsäure und die Nitrobenzolkarbonsäuren Azoverbindungen liefert. Bei der *o*-Nitrobenzolsulfonsäure dagegen geht die Reduktion nur ganz untergeordnet normal in die Azorichtung; überwiegend entstehen komplizierte Produkte und *o*-Aminosulfonsäure, ein Verhalten, das auffällig abweicht von dem der analogen *o*-Nitrobenzoësäure.

Giessen, im Juli 1902.
Physik.-Chemisches Universitäts-Laboratorium.

(Eingegangen: 13. August.)

ELEKTROCHEMISCHE REDUKTION DES *m*-NITROPHENOLS IN ALKALISCHER UND IN SAURER LÖSUNG.

Von *Erich Klappert*.

In der Reihe von Beispielen, welche K. Elbs als Belege der von ihm veröffentlichten Regeln über die elektrochemische Reduktion von Mononitrokörpern[1]) anführt, sind noch mehrere Lücken. Beispielsweise ist noch kein *m*-Nitrophenol, weder das einfache noch ein Abkömmling davon, untersucht, obgleich gerade diese ein besonderes Interesse bieten, da zu erwarten ist, dass sie sich analog den *m*-Nitranilinen verhalten. Dies hatte wohl seinen Grund in der umständlichen Darstellungsmethode des *m*-Nitrophenols[2]) und seiner Homologen sowie in der schwierigen Reduktion. Durch die nachfolgend beschriebenen Versuche an einfachem *m*-Nitrophenol ist diese Lücke ausgefüllt. Hauptsache und unbedingt nötig beim Versuche ist, dass schnell in der Wärme reduziert und nur die zur Reduktion des *m*-Nitrophenols bis zum Azokörper nötige Strommenge zugeführt wird und dass sofort nach Abbruch der Elektrolyse mit Säure ausgefällt wird.

Anodenflüssigkeit: Kalt gesättigte Sodalösung.

Kathodenflüssigkeit: 10 g *m*-Nitrophenol, 5 g krystallisiertes Natriumacetat, 150 ccm Alkohol von 50 Prozent.

Anode: Bleiblech. Kathode: Nickeldrahtnetz.

D_K: 5 Atm. auf 100 qcm.

Berechnete Stromzufuhr zur Bildung von *m*-Azophenol

$$2\,C_6H_4\left\langle\begin{matrix}OH^{(1)}\\NO_{2\,(3)}\end{matrix}\right. + 8\,H = 4\,H_2O + \underset{(3)}{HO}\cdot C_6H_4\cdot \underset{(1)}{N} = \underset{(1)}{N}\,C_6H_4\cdot\underset{(3)}{OH}$$

7,7 Ampèrestunden.

Zur Elektrolyse füllt man die Flüssigkeiten heiss in die Anoden- und Kathodenkammer. Die gelbe Farbe der Kathodenflüssigkeit geht

1) Zeitschrift für Elektrochemie **7**, 133—138 und 141—146; Jahrbuch der Elektrochemie **5**, 434.

2) Annalen **215**, 323.

nach Stromschluss alsbald in Dunkelbraun über und hellt sich erst gegen Ende der Elektrolyse wieder etwas auf. Die Flüssigkeit gerät nach Stromschluss alsbald ins Sieden. Nach der Elektrolyse, nachdem man also die gerade zur Bildung von *m*-Azophenol nötige Strommenge zugeführt hat, wird sofort mit Essigsäure neutralisiert. Es scheiden sich dann graubraune Flocken ab, die beim Abfiltrieren nach dem Erkalten der Flüssigkeit dunkelbraun werden. Als Nebenprodukt tritt ein rotbraunes Harz auf, und in dem Filtrat befindet sich auch noch *m*-Aminophenol. Die braunen Flocken werden nun gereinigt und umkrystallisiert aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle. Man erhält dann gelbbraune Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 204°, welches der Schmelzpunkt des *m*-Azophenols ist. Die Ausbeute ist mittelmässig. Den noch im Filtrat zurückgebliebenen Rest an *m*-Azophenol kann man durch Ausäthern nur mangelhaft gewinnen. Zur weiteren Festlegung des *m*-Azophenols wurde die Diacetylverbindung daraus auf gewöhnlichem Wege mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat hergestellt. Diese bildet gereinigt gelborange Nadeln vom Schmelzpunkt 137°.

Das gleichzeitig hier von W. Kirsch aus *m*-Diamidoazobenzol durch Diazotieren und Umkochen erhaltene *m*-Azophenol ist mit dem durch elektrochemische Reduktion des *m*-Nitrophenols gewonnenen Produkt identisch.

Das *m*-Nitrophenol verhält sich also, wie es nach den bisher bekannten Regeln bei der elektrolytischen Reduktion von Mononitrokörpern in alkalischer Lösung vorauszusehen war. Es erweist sich hierbei dem *m*-Nitranilin analog, das ja auch bei alkalischer Reduktion in die Azoreihe, in das *m*-Diamidoazobenzol, und in saurer Lösung in das Phenylendiamin, übergeht. Ferner entspricht das *m*-Nitrophenol diesen Regeln, indem es als Meta-Verbindung zum Azokörper führt, während die *o*- und *p*-Nitrophenole durch ihre Befähigung zwischendurch Chinonimide zu bilden direkt Amine geben, also wieder ganz den Nitranilinen entsprechend, wo die *m*-Verbindung zwischendurch auch kein Chinondiimid infolge ihrer Konstitution bilden kann, während die *o*- und *p*-Verbindungen dies vermögen.

Bei dieser Gelegenheit wurde auch ein Versuch gemacht, *m*-Nitrophenol in saurer Lösung zu reduzieren; hierbei waren die Bedingungen die folgenden:

Reduktion in saurer Lösung.

Anode: Bleiblech; Anodenflüssigkeit: Verdünnung H_2SO_4, spez. Gewicht 1,1.

Kathode: Bleicylinder von 20×15 ccm mit eingestanzten Löchern versehen.

Kathodenflüssigkeit: 10 g *m*-Nitrophenol, 75 ccm Alkohol, 60 ccm verdünnte Schwefelsäure von 1,2 spez. Gewicht.

D_K = 20 bis 25 Amp. auf 300 qcm.

Man füllt die Elektrolyte warm ein; bei der hohen Stromstärke und Stromkonzentration gerät die Lösung bald ins Sieden und wird dunkel gefärbt. Nach Zufuhr von 13 bis 14 Ampèrestunden ist die Reduktion beendet. Die Stromausbeuten an Amin durch Titration von Proben mit Natriumnitrit ergeben sich zwischen 88 und 90 Prozent. Wird nach der Elektrolyse mit Soda neutralisiert, so erhält man schwarze Flocken, die aber bei 260° noch nicht schmelzen. Zur Aufarbeitung wurde die saure Anodenflüssigkeit eingedampft. Man erhält ein violettweisses, krystallines Produkt, das, über Glaswolle abgesaugt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, weisse, glänzende Nadeln ergiebt. Es ist nach Ausweis der Analyse *m*-Aminophenolsulfonsäure entstanden, die ebenso wie die *o*- und *p*-Aminophenolsulfonsäure keinen Schmelzpunkt zeigt. Zwei Schwefelbestimmungen ergaben folgende Resultate:

	Gefund. % S	Berechn. % S
0,2021 g Substanz ergaben 0,2490 g $BaSO_4$ = ...	16,95	—
0,2000 g Substanz ergaben 0,2430 g $BaSO_4$ = ...	16,72	16,93.

Die *m*-Aminophenolsulfonsäure, im Exsiccator getrocknet, verlor beim Erhitzen auf 160° Wasser, dessen Menge einem Viertel Molekül entspricht. Sie reduziert alkalische Silberlösung leicht beim Erwärmen, ist wenig in Alkohol löslich und lässt sich aus heissem Wasser zu feinen, weissen Nadeln umkrystallisieren.

Giessen, im Juli 1902.
Physik.-Chemisches Universitäts-Laboratorium.

(Eingegangen: 13. August.)

LITTERATURÜBERSICHT.

(B. f.) = Besprechung folgt.

Wissenschaftliche Elektrochemie.

Zeitschr. f. phys. Chem. **41**, 513—543; Krak. Anz. **1902**, 181—200. L. Bruner. Chemische Dynamik der Bromsubstitution.

ib. **41**, 544—559. Th. W. Richards und W. N. Stull. Geschwindigkeit und Natur der Reaktion zwischen Brom und Oxalsäure. Bromwasser reagiert auf Oxalsäure langsam bei gewöhnlicher Temperatur, rascher bei höheren Temperaturen. Die Konzentration der Oxalsäure hat keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit; die verzögernde Wirkung der Wasserstoffionen, sowie besonders von Bromwasserstoff, und die beschleunigende Wirkung von Basen und Salzen lässt darauf schliessen, dass die fragliche Reaktion

$$C_2O_4'' + Br_2 \rightleftarrows 2Br' + 2CO_2$$

ist. Da im Verlauf der Reaktion Tribromionen entstehen, wodurch Bromatome verschwinden, nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit im Verlauf der Reaktion beschleunigt ab. H. D.

ib. **41**, 560—564. Th. Osaka. Ueber den Gefrierpunkt verdünnter Lösungen von Gemengen. (B. f.)

ib. **41**, 565—600. W. Federlin. Die Reaktion zwischen Kaliumpersulfat, Jodwasserstoff und phosphoriger Säure, ein Modell der Uebertragungskatalyse. Uebertragungskatalyse ist die Beschleunigung von Reaktionen durch Zwischenreaktionen. Die Oxydation der phosphorigen Säure durch Persulfat verläuft in unmessbarer, diejenige durch Jod in messbarer Geschwindigkeit, anderseits oxydiert Persulfat JH zu Jod in messbarer Geschwindigkeit. Es muss also die Oxydation der H_3PO_3 mittels $K_2S_2O_8$ durch Zusatz von Jodsalzen beschleunigt werden. Verf. fand dies bestätigt und studierte die Reaktion unter verschiedenen Versuchsbedingungen, er fand seine Formel, welche die Totalgeschwindigkeit von den Einzelgeschwindigkeiten in Abhängigkeit bringt, bestätigt. H. D.

ib. **41**, 601. Ch. E. Fawsitt. Zersetzung des Harnstoffes. (B. f.)

Electrochem. Zeitschr. **9**, 117—122. J. W. Richards. Elektrolytische Sekundär-Reaktionen. (Fortsetzung angekündigt.)

ib. **9**, 123—129. G. Platner. Die Maxwellsche Theorie der Elektrizität und ihre Bedeutung für die Elektrolyse II.

Nature **65**, 1676 (1901). A. Evart. Der Einfluss der Temperatur auf die Reaktion der Salpetersäure auf Metalle. Verf. fand, dass Salpetersäure auf Zink unter 0°, ebenso auf Magnesium unter 17° und Kupfer unter 19° kaum einwirkt. Es dürfte die Reinheit der Metalle, die der Salpetersäure (Nitrit!) sowie die Konzentration der letzteren und Anwesenheit von Neutralsalzen desselben Metalles eine grosse Rolle spielen. H. D.

Phil. Mag. **3**, 487—498. Th. R. Lyle und R. Hosking. Die Temperaturkoëffizienten der molekularen Leitfähigkeit und der Zähigkeit von Chlornatriumlösungen. Beiblätter **26**, 853. (B. f.)

Ann. chim. (7) **26**, 58—144. D. Berthelot. Neue optische Methode zur Messung der Temperatur in absolutem Maasse. Beiblätter **26**, 861. Verf. benutzt die besonders bei höheren Temperaturen, also geringer Dichte ziemlich genaue Proportionalität zwischen Dichte und Brechungsindex der Luft. Aus der so gefundenen Dichte wird die Temperatur nach den Gasgesetzen berechnet. Er giebt zwei Apparate an, für höhere und niedrige Temperaturen. Verf. aichte mit seinen Apparaten Platin-Platiniridiumelemente, sowie ein Platin-Palladiumthermoelement, welch letzteres, vor Gasen geschützt, keine Anomalien aufweist. In elektrischen Oefen wurden mit so geaichten Thermoelementen folgende Temperaturkonstanten auf 2° Genauigkeit bestimmt. (H ist Barometerstand.)

Siedepunkt des Selens . . . $690° + \frac{H-760}{10}$,

„ „ Cadmiums . . $778° + \frac{H-760}{9}$,

„ „ Zinks . . . $918° + \frac{H-760}{8}$,

Schmelzpunkt des Silbers . . 962°,

„ „ Goldes . . 1063°. H. D.

Phys. Rev. **14**, 221—246, 265—279. C. D. Child. Die Geschwindigkeit der Ionen von heissen Platindrähten. Beiblätter **26**, 882.

ib. **14**, 118—121. H. Taylor. Elektrolytischer Unterbrecher mit Kohle-Elektroden. Beiblätter **26**, 899. Als Kathode dient ein Bleigefäss, als Elektrolyt verdünnte Kalilauge. Die Anode ist ein, fast bis ans Ende mit Kupferdraht (zwecks besserer Leitfähigkeit) durchsetzter Kohlestab, der aussen mit einem isolierenden Mantel umgeben ist. Betriebsspannung 85—110 Volt. H. D.

Phys. Zeitschrift **3**, 275—278; Science **15**, 853—856. B. Davis. Einige vorläufige Versuche über die Bewegung von Ionen im veränderlichen Magnetfelde. Beiblätter **26**, 883. Beschreibung eines Apparates zur Messung der Geschwindigkeit.

Chemiker-Zeitung **26**, 732. E. Rogovin. Ein neuer Molekulargewichtsbestimmungs - Apparat. Centralblatt **1902** (2) 675. Verf. bespricht einen von Zikel konstruierten Apparat, der grosse Vorzüge besitzen soll. Das Thermometer ist auf den Nullpunkt von destilliertem Wasser eingestellt, was genauer ist, als die jedesmalige Einstellung, da Wasser schon wegen des CO_2-Gehaltes fast stets unter 0° schmilzt. 6 bis 8 ccm Flüssigkeit genügen, wodurch das ungenaue Verdünnen der Probeflüssigkeit unnötig wird. Verf.

hält das Instrument für das empfehlenswerteste Präzisionsinstrument. Zu beziehen durch Muencke-Berlin, NW. H. D.

Zeitschr. f. Textil- und Farben-Industrie **1**, 413—414. A. G. Green. Ionenphänomene bei Farbstoffen. Centralbl. **1902** (2) 683. (B. f.)

Atti. R. Accad. dei Linc. Roma (5) **11** (2) 57. D. Helbig. Ueber ein wahrscheinlich neues Oxyd des Stickstoffs. Centralbl. **1902** (2), 686. Verf. erhielt durch dunkle Entladungen, durch flüssige Luft geleitet, einen flockigen grünen Niederschlag, der sehr unbeständig war und sich unter Aufleuchten, oft explosionsartig, zu roten Dämpfen zersetzt. H. D.

Amer. chem. Journ. **28**, 23—34. H. C. Jones. Atomgewicht des Lanthans. Verf. erhielt in neuen Bestimmungen für $O = 16$ und $S = 32{,}06$ den Wert 138,77 für *La*.

Journ. chem. Soc. Lond. **81**, 1193—1202. E. Bowman Ludlam. Eine einfache Form des Landsbergerschen Apparates zur Bestimmung der Siedepunkte von Lösungen. Centralbl. **1902** (2), 722. (B. f.)

Chem. Zeitung **26**, 763—771. J. Walther. Synthese der Kohlehydrate und darauf begründete Erklärung der Naturprozesse. Verf. hat durch Elektrolyse von kohlensäurehaltigem Wasser Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure, Fruchtzucker, Rohrzucker u. s. w. synthetisch dargestellt. Die Arbeit ist von so unmöglichen Hypothesen durchsetzt, dass man geneigt ist, mit der Freude über die experimentellen Resultate des Verf. bis zu einer Bestätigung zurückzuhalten. H. D.

Journ. pr. Chem. (2) **66**, 65—103. Th. Döring. Das chemische Verhalten des auf aluminothermischem Wege dargestellten Chroms gegen Chlorwasserstoffsäure. Centralbl. **1902** (2), 729.

Oesterr. Chem.-Zeitung **5**, 337—338. A. Glaessner. Versuche über die Bildung von Formaldehyd aus Methylalkohol unter dem Einfluss kolloïdaler Metall-Lösungen. Centralbl. **1902** (2), 731. Platinsol, noch mehr Kupfersol, beschleunigt die Oxydation des Alkohols durch Luft zu Formaldehyd so, dass die Reaktion nachweisbar wird. H. D.

Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **2**, 312—335. A. Steyrer. Ueber osmotische Analyse des Harnes. Centralbl. **1902** (2), 754. (B f.)

Journ. pharm. Chim. (6) **16**, 65—66. Dauvé. Darstellung von titrierter Schwefelsäure mittels Elektrolyse. Centralbl. **1902** (2), 740. Verf. hält die Gewinnung von Schwefelsäure von nach dem elektrolytisch ausgeschiedenen Kupfer durch Elektrolyse von $CuSO_4$ zu berechnendem Titer für ungenau, da der Kupferniederschlag nicht der zurückbleibenden Schwefelsäure genau entspreche. H. D.

Journ. Am. chem. Soc. **24**, 719—734. G. W. Rockwoll. Elektrolyse der Brenztraubensäure. Centralblatt **1902** (2), 787. (B. f.)

ib. **24**, 864—865. Launcelot W. Andrews. On a Method for the Determination of Very Small Vapor-Tensions in Certain Circumstances. Die Methode beruht auf einem Vergleich der Tension des Lösungsmittels, die als bekannt vorausgesetzt wird, mit der Tension des Gelösten.

Zeitschr. Oesterr. Apotheker-Verein **40**, 817—820, 841 bis 844, 865—872, 893—898, 913—917, 937—941. C. Glücksmann. Zur Theorie der maassanalytischen Indikatoren. Verf. bekämpft die auf der Dissociationstheorie beruhende Indikatorentheorie. Er hält den Farbenumschlag für tautomere Erscheinungen. Im übrigen leugnet er die Berechtigung einer theoretischen Behandlung der Wirksamkeit der Indikatoren, da doch die analytische Chemie eine empirische Wissenschaft sei. Die Wissenschaft sei deshalb nicht befähigt, der Analytik die wissenschaftlichen Grundlagen zu bieten!! (Nach einem der Ref. von Bodländer, Centralbl. **1902** [2], 819.) H. D.

Comptes rendus **135**, 395—396. A. Leduc. Elektrolyse de mélanges de Sels. (B. f.)

Electrician **49**, 795—797. J. Chunder Bose. On Electromotive Wave Accompanying Mechanical Disturbance in Metals in Contact with Electrolyte. (B. f.)

Energia Eléctrica **6**, 111 - 116. E. Hauser. Sobre la determinación del Vanadio en sus menas plomíferas. (B. f.)

(Drudes) Ann. d. Physik **9**, 340—366. J. Mathieu. Ueber die Kapillarität der Lösungen.

ib. **9**, 434—441. F. von Lerch. Oberflächenspannung und Doppelschicht an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel.

ib. **9**, 468—474. A. Brand. Ueber die elektromotorische Kraft des Ozons. (B. f.)

Zeitschr. f. anorg. Chem. **32**, 129—164. A. Cleve. Beiträge zur Kenntnis des Ytterbiums. Leitfähigkeit des Sulfats. (B. f.)

ib. **32**, 227—234. G. Bodländer. Zur Elektrolyse geschmolzener Salze. Entgegnung an Herrn R. Lorenz.

ib. **32**, 235—246. R. Lorenz. Zur Elektrolyse geschmolzener Salze. Entgegnung an Herrn G. Bodländer.

Zeitschr. f. angew. Chem. **15**, 941—964. Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker in Düsseldorf. Geschäftliche Mitteilungen.

ib. **15**, 964—971. M. Roloff. Kritisches über die physikalische Analyse der Mineralquellen (Fortsetzung angekündigt.)

La Chimica Industriale **4**, 273—277. Primo Congresso Nazionale di Chimica applicata. Allgemeine Verhandlungen und Liste der gehaltenen Vorträge.

Technische Elektrochemie.

Chemiker-Zeitung **26**, 716—719. B. Neumann. Metallgewinnung mittels Calciumcarbid. Erscheint demnächst ausführlich in dieser Zeitschrift.

Elektrol. Anz. **19**, 2308—2309. J. Härdén. Streifzüge auf dem Gebiete der Elektrochemie. Verf. spricht über das Zerfressen der Kohle bei der Chloratdarstellung, und über die elektrolytische Kupferdarstellung.

L'Éclairage électrique **32**, 265—281. J. Blondin. Le Congrès de Montauban de l'Association française pour l'avancement des sciences: La traction électrique urbaine et suburbaine. Verf. bespricht folgende Artikel:

ib. **32**, 268—270. Blanchon. Les tramways à accumulateurs;

ib. **32**, 270—273. L. Juman. Les accumulateurs dans les tramways;

ib. **32**, 275—279. L. Juman. Les électromobiles à accumulateurs;

ib. **32**, 301—303. Lavezzari. Accumalateurs „Aigle" pour automobiles électriques;

ib. **32**, 327—328. Nogier. Sur une nouvelle pile à aluminium.

Technol. Quaterly **15**, 93—105. H. O. Hofman. Aluminium as a Reducing and Heat. Producing Agent. Eine metallurgische Studie.

Electric. Rev. **41**, 263—264, 293—295. J. Swinburne. The electrolysis of gas mains. (B. f.)

Electrical World and Engin. **40**, 367. Electrometallurgical development at Massena. Beschreibung der dortigen Anlage.

ib. **40**, 409—411. A. L. Marsh. Deterioration of Storage Battery Plates.

ib. **40**, 411—416. C. F. Burgess and C. Hambuechen. Electrogalvanizing.

Electrician **49**, 797—799. A. Philip. The Financial Basis and Designe of Electrolytic Metal Refineries.

Eingelaufene Bücher und Monographieen (B. f.).

Jahrbuch der Chemie. Bericht über die wichtigsten Fortschritte der reinen und angewandten Chemie unter Mitwirkung vieler Fachgenossen. Herausgegeben von R. Meyer. 11. Jahrgang 1901. Vieweg & Sohn, Braunschweig.

Encyklopädie der mikroskopischen Technik, unter besonderer Berücksichtigung der Färbelehre. Herausgegeben von P. Erich, R. Krause, M. Mosse, H. Rosin und C. Weigert. Verlag von Urban und Schwarzenberg, Wien-Berlin. Probeheft.

Jahrbuch für Acetylen und Carbid. Berichte über die wissenschaftlichen und technischen Fortschritte. Herausgegeben von M. Altschul, K. Scheel, J. H. Vogel. Band III, Jahrgang 1901. Verlag von C. Marhold, Halle a. S. 1902.

Das Selen und seine Bedeutung für die Elektrotechnik mit besonderer Berücksichtigung der drahtlosen Telephonie von E. Ruhmer. Verlag von Harrwitz, Berlin.

Reibungselektrische Untersuchungen an pflanzlichen Geschlechtsorganen, von Rudolf Keller. Verlag von Neugebauer, Prag.

Aufgaben aus der Elektrotechnik nebst deren Lösungen. Ein Uebungs- und Hilfsbuch für Studierende und Ingenieure von E. Müllendorff. Verlag von Siemens, Berlin.

PATENTNACHRICHTEN

für die elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Patenterteilungen.

Erteilt am 1. September 1902:

Mehns, Königslutter, Vorrichtung zur elektrolytischen Gewinnung von Brom aus bromhaltigen Endlaugen. Nr. 134975 vom 3. 1. 02. Kl. 12i

Feldmann, Bremen, Sättigungsapparat für die Gewinnung von schwefelsaurem Ammoniak. Nr. 134976 vom 25. 2. 02. Kl. 12k.

Deutsche Solvay-Werke, A.-G., Bernburg, Verfahren zur Zersetzung des bei der Pottasche-Darstellung nach dem Magnesiaverfahren als Zwischenprodukt auftretenden Kaliummagnesiumkarbonates. Nr. 135329 vom 6. 10. 01. Kl. 12l.

Frank, Charlottenburg, Verfahren zur Darstellung von Baryum- und Strontiumoxyd. Nr. 135330 vom 6. 1. 01. Kl. 12m.

Oswald, Koblenz, Boden für metallurgische Oefen. Nr. 134993 vom 9. 8. 01. Kl. 18b.

Szanka und Ganz & Comp., Eisengiesserei und Maschinenfabrik, A.-G., Budapest, Verfahren zur Herstellung von elektrischen Widerstandskörpern aus Kohlenstoff und einer keramischen Grundmasse mit aufgebrannten metallischen Kontakten. Nr. 135162 vom 24. 4. 01. Kl. 21c.

Hewitt, New-York, Verfahren zur Herstellung elektrischer Lampen mit eingeschlossenem, dampf- oder gasförmigem, leuchtendem Leiter. Nr. 135010 vom 26. 6. 00. Kl. 21f.

Derselbe, Verfahren zur Verminderung der Anlassspannung bei elektrischen Lampen mit leuchtendem, gas- oder dampfförmigem Leiter. Nr. 135013 vom 26. 6. 00. Kl. 21f.

Boehm, Berlin, Verfahren zur Herstellung von elektrischen Glüh-, Heiz- und Widerstandskörpern aus Leitern zweiter Klasse. Nr. 135166 vom 22. 5. 01. Kl. 21f.

Vogt, London, Verfahren zur Herstellung elektrischer Heizkörper. Nr. 135361 vom 10. 11. 99. Kl. 21h.

Thomson, Glasgow, Verfahren zur gleichzeitigen Erzeugung von Heizgas und Ammoniak. Nr. 135025 vom 8. 7. 00. Kl. 26a.

Worsey, St. Helens, und Lancashire, London, Verfahren zur Herstellung einer Zinksulfatlösung aus sulfidischen Mischerzen. Nr. 135056 vom 22. 12. 00. Kl. 40a.

Pohlé und Croasdale, Denver, V. St. A., Röstverfahren zur Abscheidung von Metallen aus Erzen in Form flüchtiger Haloïde oder Oxyhaloïde. Nr. 135057 vom 23. 12. 00. Kl. 40a.

Siemens & Halske, A.-G., Berlin, Verfahren zur Herstellung von Elementen der Ytteritgruppe. Zusatz zu Patent Nr. 133958. Nr. 135058 vom 17. 2. 01. Kl. 40a.

Clancy und Marsland, Sidney, Verfahren zur Abkürzung der Röstzeit für sulfidische Mischerze durch Zusatz von Bleisulfat. Nr. 135181 vom 1. 3. 01. Kl. 40a.

Meurer, Köln, Verfahren zur Herstellung von Metallsulfaten aus Metallsulfiden. Zusatz zu Patent Nr. 120822. Nr. 135182 vom 25. 12. 01. Kl. 40a.

Féry, Paris, Thermoelektrische Pyrometer. Nr. 135064 vom 13. 6. 01. Kl. 42i.

Stockmeyer, Frankfurt a. M., Maschine zur Herstellung von Akkumulatorenplatten. Nr. 135080 vom 22. 6. 01. Kl. 49i.

Am 8. September 1902:

Langhans, Berlin, Verfahren zur Herstellung von Glühkörpern mit Metallskelett. Nr. 135611 vom 18. 7. 01. Kl. 4f.

Salzbergwerk Neu-Stassfurt, Neu-Stassfurt, Verfahren, Karnallit auf natürlicher Lagerstätte zu lösen. Nr. 135722 vom 8. 7. 00. Kl. 5b.

Howard, Brookline, V. St. A., Verfahren zur Darstellung reiner Kohlensäure neben Natriumsulfit aus Natriumkarbonat. Zusatz zu Patent Nr. 132623. Nr. 135552 vom 13. 10. 00. Kl. 12i.

Westphal, Steglitz bei Berlin, Verfahren zur Darstellung von gepresstem Sauerstoff- und Wasserstoffgas durch Elektrolyse von Wasser. Nr. 135615 vom 6. 4. 00. Kl. 12i.

Hall, Niagara Falls, Verfahren zur Herstellung reiner Thonerde aus Bauxit. Nr. 135553 vom 15. 8. 00. Kl. 12m.

Boehm, Berlin, Verfahren zur Herstellung höchst hitzebeständiger Kohlekörper oder Kohle enthaltender Körper. Nr. 135632 vom 30. 3. 01. Kl. 21f.

Gesellschaft für Huberpressung, C. Huber & Co., Karlsruhe, Verfahren zur Bekleidung von Hohlkörpern aus Glas, Porzellan und dergl. mit Metall. Nr. 135640 vom 21. 4. 01. Kl. 32b.

Am 15. September 1902:

Klingebeil, Dölitz in Pommern, und Bulbeck, Rixdorf, Verfahren zur Herstellung von zur Bereitung von Lösungen dienenden Substanzträgern. Nr. 135829 vom 25. 8. 01. Kl. 12c.

Schmitz, Berlin, Verfahren zum Konzentrieren und gleichzeitigen Zerlegen von Lösungen in ihre Bestandteile. Nr. 135831 vom 11. 8. 01. Kl. 12d.

Danner und Kubelka, Kladno, Verfahren zur Reinigung von Gasen. Nr. 135832 vom 23. 1. 02. Kl. 12c.

Webb und Webbs Patents Ltd., Manchester, Schwefelsäurekonzentrationsapparat. Nr. 135886 vom 29. 11. 01. Kl. 12i.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Reaktivierung von Platinkontakt im Schwefelsäureanhydridkontakt-Prozess. Nr. 135887 vom 7. 2. 02. Kl. 12i.

Verein chemischer Fabriken in Mannheim, und Clemm, Mannheim, Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid. Nr. 136134 vom 13. 12. 99. Kl. 12i.

von Glenck, Kornmann & Cie., Schweizerhalle bei Basel, Verfahren zur Darstellung von Bittersalz aus Sole. Nr. 135834 vom 28. 11. 99. Kl. 12m.

Rossi, Duisburg, Vorrichtung zum Erhitzen und Kühlen von Flüssigkeiten oder Gasen. Nr. 136091 vom 29. 5. 01. Kl. 17d.

Bühne, Freiburg i. Br., Verfahren zur Herstellung von Sammlerelektroden. Nr. 136152 vom 28. 8. 00. Kl. 21b.

Jordan, New York, Amalgamiervorrichtung mit rotierenden Tellern, bezw. Schalen zum Schleudern des mit Quecksilber und Wasser gemischten Arbeitsgutes. Nr. 135778 vom 20. 11. 00. Kl. 40a.

Martino, Sheffield, Verfahren zur Trennung der Edelmetalle von Arsen, Antimon, Tellur u. s. w. Nr. 135904 vom 27. 9. 01. Kl. 40a.

Bretnacher, Paris, Verfahren zur Amalgamation goldhaltiger Erze, Schlämme u. s. w. Nr. 136160 vom 19. 9. 00. Kl. 40a.

Goldschmidt, Essen, Verfahren zum Vereinigen metallischer Körper von beliebigem Querschnitt. Nr. 136142 vom 5. 4. 01. Kl. 49f.

Périn, Paris, Ofen zum Brennen von Gips. Nr. 135874 vom 8. 6. 00. Kl. 80c.

Koerner, Nordhausen, Verfahren zum Brennen von Gips. Nr. 135932 vom 10. 4. 01. Kl. 80c.

PATENTAUSZÜGE.

Auszüge aus den in dieser Zeitschrift noch nicht besprochenen englischen Patentschriften, welche im Jahre 1901 im Druck erschienen sind.

Wright und Reason Manufacturing Comp. Lim., Elektrolytischer Elektrizitätszähler. Nr. 9746 von 1900. Zwei flaschenartig geformte, poröse Gefässe mit kapillarem Hals tauchen in einen geeigneten Elektrolyten. In beiden befindet sich Quecksilber, dessen Stand an einer Teilung des kapillaren Halses abgelesen werden kann. In dem einen Gefässe, dessen Füllung zur Anode gemacht wird, löst sich Quecksilber, in dem anderen, dessen Füllung die Kathode darstellt, schlägt es sich nieder; im ersteren sinkt also der Meniskus, im zweiten steigt er.

(Imray) Morani, Elektrischer Ofen. Nr. 10580 von 1900. Kühlvorrichtung 1. für die Kontaktstelle zwischen Stromzuführung und Kohle-Elektroden. Die Stromzuführung besteht aus einem wasserdurchflossenen Rohr. 2. Für die Ausflussöffnungen des fertigen Produktes, ebenfalls aus einem Rohr bestehend, dessen doppelte Wandung von Kühlwasser durchflossen wird.

Edison, Akkumulator. Nr. 2490 von 1901. (Siehe Centralblatt für Akkumulatoren- und Elementenkunde **2**, 181 und 231.)

Pickard und Evans, Akkumulator. Nr. 4508 von 1901. Ebenda **2**, 188.

Tribelhorn, Akkumulator. Nr. 11268 von 1900. Ebenda **2**, 216.

Doremus, Verarbeitung von Kryolith. Nr. 18969 von 1900. Durch in einer Retorte erhitzten oder

geschmolzenen Kryolith wird Wasserdampf geblasen, wobei HF entweicht; es bildet sich Natriumaluminat, Fluornatrium und Thonerde. Man kann auch Kryolith, mit Thonerde oder Bauxit gemengt, in einem rotierenden Ofen „mit Wasserstoff oder einem wasserstoffhaltigen Brennstoff erhitzen", eventuell bei Anwesenheit von Wasserdampf.

Matthews und Davis, Elektrolytischer Apparat. Nr. 21533 von 1900. Siehe diese Zeitschrift **8**, 35.

Cohn und Geisenberger, Apparat zur elektrolytischen Darstellung von Natron und Chlor aus Kochsalz, und zur Gewinnung von Natrium, Kalium, Aluminium, Magnesium und anderen Metallen derselben Gruppe. Nr. 6312 von 1900. Siehe diese Zeitschrift **7**, 925. Bemerkenswert die Ausdehnung auf Al u. s. w.

Hyatt, Verfahren zur Verbesserung von Aluminium und seinen Legierungen (Nr. 8801 von 1900) durch Einleiten von reduzierenden oder oxydierenden Gasen oder Halogenen in das geschmolzene Metall.

Sellar, Darstellung von kieselfluorwasserstoffsauren Salzen aus Flussspat. Nr. 11753 von 1900. Flussspat wird mit zwei Gewichtsteilen wasserfreien Chlorcalciums geschmolzen, die Schmelze mit einem Ueberschuss von präzipitierter Kieselsäure fein vermahlen und in einem Autoklaven mit einem Ueberschuss starker Salzsäure erhitzt. Nach dem Erkalten wird filtriert und das Filtrat wiederum zu einer neuen Operation verwandt. Der Rückstand wird mit Wasser gewaschen, die Lösung filtriert und mit KCl oder $BaCl_2$ behandelt, um die Kieselfluorwasserstoffsäure als Salz niederzuschlagen.

Weiss, Elektrisch geheizter Muffelofen. Nr. 13951 von 1900. Mit elektrisch glühenden Platindrähten geheizter Muffelofen, der zerlegbar ist, um eventuelle Fehler des Heizkörpers leicht auffinden zu können.

Lake (Hewitt & Co.), Verfahren zur Darstellung einer Legierung. Nr. 7316 von 1901. Blei und Kupfer zu ungefähr gleichen Gewichtsteilen mit wenig Phosphor und Zinn. Zuerst wird das Kupfer geschmolzen, mit Holzkohle, Weinstein, Salpeter und Kalk bedeckt, sodann das Phosphorzinn und schliesslich das Blei in kleinen Quantitäten unter stetem Umrühren hinzugefügt.

Schneider, Elektrischer Ofen. Nr. 7338 von 1901. Besondere Konstruktion eines Ofens, in welchem das Schmelzgut, z. B. ein Metall, durch Induktionswirkung eines Wechselstromes zum Glühen und Schmelzen gebracht werden kann.

Lake (Betts), Raffinieren von Blei. Nr. 1758 von 1901. Blei wird als Anode in der Lösung eines kieselfluorwasserstoffsauren Salzes gelöst und auf einer Bleikathode niedergeschlagen. Der so gewonnene Bleischwamm wird komprimiert und als zusammenhängende Schicht abgezogen.

Johnson (Stassfurter chemische Fabrik, vorm. Vorster und Grüneberg), Darstellung von Cyaniden. Nr. 9350, 9351 und 9352 von 1900. Wenn man Ammoniak über ein auf Rotglut erhitztes Gemenge von Kohle und pulverisiertem Alkali leitet, so ist die Ausbeute schlecht. Die Firma empfiehlt deshalb, grob gepulverte Holzkohle zu dämpfen, in Wasser oder schwachem Alkali zu kochen, bis die Luft ausgetrieben ist und dann, nach dem Dekantieren des Wassers, die Kohle mit einer geeigneten Salzlösung zu imprägnieren. Die Kohle wird bei Luftabschluss getrocknet und in vertikalen Retorten bei Gegenwart von NH_3 erhitzt. — Das Produkt liefert, unter Luftabschluss ausgelaugt, eine 20 bis 30% höhere Ausbeute als nach dem gewöhnlichen Verfahren. — Als Nebenprodukt erhält man bei der synthetischen Cyandarstellung ein Gemenge von Kaliumcyanat, -cyanid und -karbonat. Man erhitzt mit wenig Wasser bis auf höchstens 66° C., wobei sich das Karbonat löst, während die beiden anderen Salze praktisch ungelöst bleiben. Diese werden mit Wasser bei nicht mehr als 5° und nicht weniger als —18° behandelt, wobei sich nur Cyankalium löst.

Thompson (Litzelmann & Tailfer), Apparat und Verfahren zur Zersetzung von Alkalimetall- und anderen Amalgamen. Nr. 10925 von 1900. Siehe diese Zeitschrift **7**, 1036.

Martin, Verfahren, um Aluminiumplatten auf einer oder auf beiden Seiten mit Silber zu belegen. Nr. 11602 von 1900. Ebenda **8**, 106.

Jurie, Elektrischer Ofen. Nr. 3192 von 1901. „Zur Darstellung von Aluminium, Calciumcarbid, Mineralien, Metalloïden, Metallen und dergl.", bestehend aus einem durch Wärmeschutzmasse isolierten Tiegel, welcher als Widerstand durch den elektrischen Strom zum Glühen gebracht wird (bis auf 4000° C.) Frische Beschickung wird durch brennendes Kohlenoxyd in einem über ihm angeordneten Raum vorgewärmt.

Zanner, Darstellung von konzentrierter Schwefelsäure. Nr. 7999 von 1901. Mit Platin oder Gold ausgelegte Eisenpfannen oder Porzellanpfannen werden nach dem Gegenstromprinzip in dem heissen Gasstrom zwischen Pyritofen und Glover mit 60° Säure beschickt. Die aus den Pfannen entweichenden Dämpfe werden dem Glover zugeführt.

Kirkpatrick-Picard, Darstellung von halogensubstituierten Cyanverbindungen. Nr. 9710 von 1900. Reaktion:

$$NaBr + NaCNS + O_4 = Na_2SO_4 + BrCN.$$

Eine Mischung äquivalenter Mengen der beiden Salze wird in 20% HNO_3 enthaltender Schwefelsäure eingetragen und auf etwa 100° C. erhitzt. Das überdestillierende $CNBr$ wird kondensiert, die NO_2-Dämpfe desgleichen in der gewohnten Art. Analog kann $CNCl$ und CNJ gewonnen werden. Diese Substanzen sollen bei der Goldextraktion Verwendung finden.

Babé und Tricart, Verfahren und Apparat zur Extraktion von Zink. Nr. 10915 von 1900. Beispiel: 1000 kg Zinkerz, 150 kg Soda, 100 kg Holzkohle werden im gewöhnlichen Zinkofen erhitzt. Die Zinkgewinnung geht bei Gegenwart von Soda in 1/3 der Zeit vor sich, die sonst bei Galmei und Kohle allein erforderlich ist.

Gutensohn und Price, Verfahren zur Entschwefelung sulfidischer Erze. Nr. 13263 von 1900. Diese werden für sich oder mit Pyrit gemengt, mit Kohle und Schwefelnatrium (oder einem bei der Reaktionstemperatur Schwefelnatrium bildenden Natriumsalze) auf beginnende Rotglut für kurze Zeit erhitzt und sogleich, eventuell unter Umrühren, der Luft ausgesetzt, wobei sich aller Schwefel sehr rasch oxydiert, während die Masse in Rotglut gerät. Während das gewöhnliche Röstverfahren oft 24 Stunden beansprucht, ist hier die ganze Reaktion bis zum Totrösten in ein bis zwei Stunden beendet. Die notwendige Quantität Kohle beträgt etwa 1/5 des Gesamtschwefels, die des trockenen Schwefelnatriums 1/5 des Kohlegewichtes. Nach Beendigung der Reaktion ist alles Natrium in Sulfat übergegangen und die Kohle vollkommen verbrannt. Sie kann vorteilhaft in Verbindung mit dem chlorierenden Rösten verwandt werden.

Johnson (Pittsburg Reduktion Comp.), Verfahren zur Reinigung von Aluminium. Nr. 8153 von 1901. Roh-Aluminium wird als Anode in einem Bade von geschmolzenem Fluornatrium gelöst. Die Kathode wird von den Wandungen eines Kohletiegels gebildet. Bei einem Strom von 20 bis 30 Amp. per

Quadratzoll Anode bleiben Eisen und Kieselsäure an der Anode zurück, während die elektropositiveren Verunreingungen, wie Magnesium, sich zwar lösen, aber sich nicht kathodisch abscheiden.

Herter, Verfahren zum Giessen und gleichzeitigen Reinigen von Rohzink und anderen Metallen mit Ausnahme von Eisen. Nr. 8175 von 1901. Schmelzkessel mit Vorrichtung, um das aus einem Zinkofen abfliessende Zink in geschmolzenem Zustande so lange auf konstanter Temperatur zu erhalten, bis sich alles Blei abgeschieden hat.

Reynolds, Behandlung von Metallen und ihren Verbindungen im Konverter. Nr. 5877 von 1901. Konverter mit zwei Windöffnungen an entgegengesetzten Seiten. Beim Raffinieren einer Charge Kupferstein wird zuerst mit Luft geblasen, dann der Konverter geneigt und die Schlacke entfernt. Sodann wird mit reduzierenden Gasen geblasen, dann wieder mit Luft u. s. f., bis die Raffination vollendet ist. Analog verfährt man bei der Reinigung von Eisen.

Lawton, Reinigung von Steinsalz. Nr. 3866 von 1900. Es wird durch eine sehr heisse Gasflamme zur Verdampfung gebracht und sein Dampf kondensiert.

Schwerin, Verfahren zur Entwässerung von mineralischen, vegetabilischen und animalischen Substanzen durch Elektro-Osmose. Nr. 12431 von 1900. Diese werden in zerkleinertem Zustande in losen Kontakt mit den Elektroden gebracht. Bei Stromdurchgang wandert der den Elektrolyten bildende, wasserhaltige Bestandteil zur Kathode. Der Apparat besteht aus einem eventuell unterteilten Kasten mit perforiertem Boden, in dessen Nähe sich die negative Elektrode befindet, während die positive die Füllung des Kastens, welche aus dem zerkleinerten Material besteht, von oben her zusammenpresst. Für kontinuierlichen Betrieb dienen vorteilhaft zwei konzentrisch ineinander angeordnete perforierte Cylinderelektroden; durch den zwischen ihnen verbleibenden cylinderringförmigen Zwischenraum wird das Material mit Hilfe einer geeigneten Transportvorrichtung hindurchgeführt.

Wheatley (Société des Aciers fins), Herstellung von Stahl. Nr. 6655 von 1901. Man giesst Stahl auf eine Mischung von Chromeisenpulver und Aluminiumpulver.

— y.

GESCHÄFTLICHE MITTEILUNGEN.

In Schierstein bei Wiesbaden ist die nach dem Siemensschen Prinzip gebaute Ozon-Wasserreinigungs-Anlage eröffnet worden, die das keimfreie Wasser für Wiesbaden zu liefern hat. Die Prüfung durch Professor R. Koch hat vorzügliche Resultate ergeben.

In Madrid hat die Siemens & Halske-A.-G. eine Tochtergesellschaft: Compañía anónima española de electricidad mit 1 Mill. Pesetas Aktienkapital gegründet (nach Energia élettrica).

Die Firma Siebert & Kühn in Cassel sandte uns einen Prospekt über Glasapparate und Thermometer. Ganz besonders interessant ist die Mitteilung der Firma, dass sie in Verbindung mit Heraeus-Hanau Kieselsäure-Apparate in den Handel bringt, wie sie Heraeus auf der Würzburger Versammlung vorführte. Es werden Gefässe verschiedenster Form, wie auch Thermometer aus Quarz geblasen. Interessenten werden gebeten, bei der Firma um genauere Auskunft anzufragen. — Gleichzeitig macht die Firma brieflich auf ihre Pentanthermometer aufmerksam, die bis -200^0 von der Reichsanstalt geprüft werden. Auch hochgradige Thermometer bis $+550^0$ und Kalorimeter-Thermometer mit 50^0 Messbereich und $^1/_{50}$-, resp. $^1/_{100}$-Gradteilung werden empfohlen.

Compañia fabril de carbones eléctricos. Neu gegründete Gesellschaft in Barcelona zur Darstellung von Lampen- und Elektrolyse-Elektroden mit 2 Mill. Pesetas Aktienkapital.

NEUE BÜCHER.

Lehrbuch der Experimentalphysik. Von E. v. Lommel. 8. und 9. Auflage. Herausgegeben von Walter König. Verlag von J. A. Barth, Leipzig 1902. X und 592 Seiten, mit dem Porträt Lommels und 430 Figuren. Preis 6,40 Mk., geb. 7,20 Mk.

Kein Lehrbuch der Physik hat in letzter Zeit einen derartigen buchhändlerischen Erfolg aufzuweisen, wie das vorliegende, welches durchschnittlich jedes Jahr einer Neuauflage bedurft hat. Es ist dies ein erfreuliches Zeichen unter anderem dafür, dass die lebhafte Entwicklung der Wissenschaft in weitesten Kreisen mit Interesse verfolgt wird, und dass dies Werk gerade für einen grösseren Kreis in mundgerechter Form geschrieben ist. Der Herausgeber hat es nach dem Tode Lommels vorzüglich verstanden, das Buch auf der Höhe der Wissenschaft zu halten, und auch die wichtigsten Lehren der physikalischen Chemie in erfreulicher Weise zu berücksichtigen, so dass auch von unserem Spezialstandpunkt aus das Buch in seiner neuen Form willkommen geheissen werden muss. Dem Physiker bringt die Neuauflage ferner erwünschte Auskunft über die Weiterentwicklung auf dem Gebiete der Licht-, elektrischen und radioaktiven Strahlung. R. A.

Thermodynamique et Chimie. Leçons élémentaires à l'usage des chimistes par P. Duhem. Verlag von A. Hermann, Paris 1902. IX und 496 Seiten. Preis etwa 15 Frcs.

Das Buch zerfällt in 20 Vorlesungen, deren Ueberschriften am besten den Inhalt kennzeichnen: 1. Arbeit und lebendige Kraft; 2. Wärmemenge und innere Energie; 3. Chemische Calorimetrie; 4. Chemisches Gleichgewicht und umkehrbare Veränderung; 5. Prinzipien der chemischen Statik; 6. Phasenregel; 7. Plurivariante Systeme; 8. Univariante Systeme; 9. Multiple oder Umwandlungspunkte; 10. Verschiebung des Gleichgewichtes; 11. Bivariante Systeme, Indifferenzpunkt;

12. Bivariante Systeme, Umwandlung und Eutexie; 13. Mischkrystalle, isomorphe Mischungen; 14. Mischkrystalle, optische Antipoden, Metall-Legierungen; 15. Kritische Zustände; 16. Chemische Mechanik der idealen Gase; 17. Kapillarwirkungen und scheinbare falsche Gleichgewichte; 18. Wirkliche falsche Gleichgewichte; 19. Ungleichmässig erhitzte Räume; 20. Chemische Dynamik und Explosionen. Wie man sieht, liegt in dem Buch eine vollständige Behandlung derjenigen Teile der physikalischen Chemie vor, die für eine thermodynamische Behandlung sich eignen, mit Ausnahme der Elektrochemie. Die Darstellung ist mathematisch elementar und besitzt den Vorzug der Eleganz, welche die Muttersprache des Verf. auszeichnet. Für die Gediegenheit des Inhaltes bürgt der Name des auf diesem Gebiet als Autorität bekannten Verf., doch sei nicht verschwiegen; dass in der Frage der „falschen Gleichgewichte" dem Ref. der Aufwand an Dialektik mit dem Wert der vorgebrachten Gründe und Analogieen in einem gewissen Missverhältnis zu stehen scheint, indem die Nichtexistenz derartiger „Gleichgewichte" durch die Arbeiten Bodensteins u. a. als bewiesen gelten darf. Dies hindert jedoch nicht, das Werk jedem Interessenten als eine wertvolle Bereicherung der physikalisch-chemischen Litteratur zu empfehlen. R. A.

Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften Nr. 124, **Abhandlungen zur Thermodynamik chemischer Vorgänge.** Von H. Helmholtz. Herausgegeben von Dr. Max Planck, Professor der Physik an der Universität Berlin. Verlag von Engelmann in Leipzig. 83 Seiten. Preis 1,40 Mk.

Es handelt sich um die vier für die Thermodynamik grundlegenden Arbeiten: „Ueber galvanische Ströme, verursacht durch Konzentrations-Unterschiede; Folgerungen aus der mechanischen Wärmetheorie" und „Zur Thermodynamik chemischer Vorgänge" in drei Abteilungen. Ich werde wohl nicht fehl gehen, wenn ich annehme, dass den meisten physikalischen Chemikern diese Arbeiten bekannt sind. Damit soll aber nicht etwa gesagt sein, dass die Herausgabe dieser Arbeit in den leicht zugänglichen Ostwaldschen Klassikern weniger wünschenswert gewesen wäre, als diejenigen anderer, schwerer zugänglicher Klassiker. Die ersten Veröffentlichungen Helmholtz' haben vom Verf. nachträglich mehrfach Erweiterungen und Verbesserungen erfahren, und es sind trotzdem eine Anzahl Versehen und Rechenfehler unverbessert geblieben. Wir sind dem uns so wohlbekannten Thermodynamiker Planck deshalb zu Dank verpfichtet, dass er die Ausgabe mit eingehenden Erläuterungen und, wo Versehen im Originaltext vorlagen, Verbesserungen ausgestattet hat. Wer nicht im glücklichen Besitz der „Gesammelten Abhandlungen" von Helmholtz ist — das dürfte bei den meisten Studierenden der Fall sein — sollte nicht zögern, diese Ausgabe seiner Bibliothek einzuverleiben. H. D.

Die Elektrizität, ihre Erzeugung, praktische Verwendung und Messung, mit 54 Abbildungen auf 80 Seiten, für jedermann verständlich kurz dargestellt von Dr. Bernhard Wiesengrund. Fünfte veränderte Auflage (14. bis 17. Tausend), teilweise bearbeitet von Prof. Dr. Russner. Verlag von Bechhold, Frankfurt a. M. Preis 1 Mk.

Diese weitverbreitete und noch weitere Verbreitung verdienende Broschüre behandelt in leicht verständlicher Form und durchaus auf der Höhe der Zeit stehender Darstellung die Grundbegriffe, die Maasse und Maasseinheit, Wirkungen des elektrischen Stromes (Wärmewirkung und Licht, Arbeitsleistung, Physiologische und chemische Wirkungen, Elektromagnetimus), die Messinstrumente, Dynamomaschinen, Motoren, Kraftübertragung, Beleuchtung, Bahnen und Boote, Verwendung in der Medizin, Telegraphie, Telephonie und Signalwesen. — Die Nernst-Lampe benutzt aber nicht Magnesia als Glühstift, sondern ein Gemisch verschiedener, besonders seltener Erden. Auf S. 28 könnte etwas schärfer darauf hingewiesen werden, dass die gebräuchlichsten Spannungsmesser nichts anderes als Strommesser sind, auf deren Skala nicht die Stromstärke, sondern der Faktor Stromstärke mal Widerstand des Instrumentes aufgetragen ist, und die einen grossen inneren Widerstand haben. Nach Erfahrung des Referenten kann man durch diese Darstellung Laien am schnellsten die Beziehung von Strom- und Spannungsmessern klar machen. Sind die therapeutischen Erfolge mit den sogen. elektrischen Lichtbädern in Wirklichkeit, oder vielleicht nur in der Reklame so „überraschend"? Die elektrochemische Wirkung des Stromes ist mit $1^3/_4$ Seiten verhältnismässig etwas schlecht weggekommen, was den Raum anlangt, wenn auch gegen den Inhalt der $1^3/_4$ Seiten nichts einzuwenden ist. H. D.

Elektrotechnischer Verein an der Grossherzoglichen Technischen Hochschule zu Darmstadt. Jahresbericht 15. Juni 1901 bis 15. Juni 1902. Zweites Vereinsjahr. 15 Seiten. Wittichsche Druckerei in Darmstadt.

Der Jahresbericht enthält Mitgliederverzeichnis, Liste der gehaltenen Vorträge und geschäftliche Mitteilungen. H. D.

Rauchplage und Brennstoffverschwendung und deren Verhütung. Von Ernst Schmatolla, Dipl. Hütten-Ingenieur und Patent-Anwalt. Verlag von Jänecke, Hannover 1902. 84 Seiten und 68 Figuren. Preis 3 Mk.

Verf. bespricht im ersten Teil des Buches den Verbrennungsprozess im allgemeinen, die Eigenschaften der hauptsächlich in Betracht kommenden Elemente und den Chemismus der Verbrennung. Es wäre wünschenswert gewesen, wenn die Wirkung der Temperatur auf das Gleichgewicht zwischen Kohlensäure, Sauerstoff, Kohlenoxyd und Kohlenstoff etwas mehr vom Standpunkt der Gleichgewichtslehre behandelt worden wäre. So wird zwar mitgeteilt, dass die Verbrennung bei Mangel an Sauerstoff, oder, was auf dasselbe herauskommt, bei Ueberschuss von Kohlenstoff eine unvollkommene ist, nicht aber, dass Kohlenoxyd auch aus Kohlensäure, ohne Zuthun von Kohle, durch sehr hohe Temperaturen entstehen kann, so dass bei sehr hohen Temperaturen die Kohlensäure nicht mehr

existenzfähig ist. Die nächsten, mit vielen Skizzen ausgestatteten Kapitel sind: „Die unvollkommene Verbrennung ohne sichtbare Rauchentwicklung“, „Die unvollkommene Verbrennung und ihre Verhütung bei Dampfkessel- und Rostfeuerung“, „Die Schrägrost-, Treppenrost-, Halbgas- und Gasfeuerungen“, „Patentierte Rauchverbrennungsapparate und Feuerungen“. Der Feuerungstechniker, Besitzer oder Leiter von Feuerungsanlagen, für den ja die Ersparnis von Heizmaterial bei der stetig steigenden Konkurrenz der Wasserkräfte die wichtigste Frage ist, wird fast alles finden, was für dieselbe von Bedeutung ist. Den Schluss des Buches bildet die Beschreibung eines gasanalytischen Apparates. H. D.

Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen. Von W. Ostwald und R. Luther. 2. Auflage. XII und 492 Seiten mit 319 Figuren. Verlag von W. Engelmann, Leipzig 1902. Preis geb. 15 Mk.

Es ist nachgerade ein gewohntes, wenn auch schmerzliches Dokument der Beliebtheit Ostwaldscher Bücher geworden, dass sie im Buchhandel vergriffen sind, so dass man sich mit doppeltem Recht über eine Neuauflage, wie die vorliegende, freuen darf. Diese ist in mehrfacher Hinsicht, und, wie das Vorwort mitteilt, unter der wesentlichen Urheberschaft Luthers, erheblich erweitert worden: Kapitel über Temperaturmessungen mit dem *Hg*-Thermometer, über elektromotorische Messungen, über Bestimmung von Ueberführungszahlen, über physiko-chemische Konstitutionsbestimmungen und Messungen chemischer Gleichgewichte sind das wesentlich Neue dieser Auflage, und wie man sieht, sind diese Zugaben von erheblich praktischer Bedeutung.

Für die Leitung physikalisch-chemischer Unterrichtskurse ist besonders willkommen ein Anhang, der die Uebungsaufgaben des Leipziger Laboratoriums aufzählt, und bei jeder die erforderlichen Apparate und Ingredienzien nebst den Hinweisen auf den Text des Buches enthält. Die Verf. werden hierdurch sicherlich besonderen Dank ernten.

Besondere Sorgfalt ist auf die kritische Auswahl der mitgeteilten Zahlen verwendet worden, und deren Auffindung ist durch ein besonderes Register erleichtert. Auf das Hauptregister ist besondere Sorgfalt verwendet worden, was für den praktischen Gebrauch sehr förderlich sein wird. Hoffentlich strebt diese schöne Auflage schnell, aber asymptotisch dem Zustand des Vergriffenseins zu. R. A.

The general principles of physical science by A. A. Noyes. VIII und 172 Seiten. Verlag von H. Holt & Co., New York 1902.

Das Buch bezweckt eine Darlegung der allgemeinen Begriffe der — wie es englisch treffend bezeichnet wird — chemical philosophy; es behandelt: 1. Gegenstand, Methoden und Einteilung der exakten Wissenschaften; 2. Die Fundamentalbegriffe der Physik, wie Raum, Zeit, Materie und Energie; 3. Die allgemeinen Gesetze der Materie, wie die Zustandsgleichungen, die Verbindungsgesetze und 4. Die Gesetze der Energie, wie deren zwei Hauptsätze.

Das klar und anregend geschriebene Buch wird sicherlich der Absicht des Verf. entsprechend dem Jünger der physikalischen Chemie helfen, die allgemeinen Gesichtspunkte der Physik und Chemie, aus dem grossen Material an Einzelthatsachen herauszubilden, das dem Chemiker zunächst entgegentritt. Es sei deshalb bestens empfohlen. R. A.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie (früher Deutsche Elektrochemische Gesellschaft).

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Landtagsabgeordneten Dr. H. T. Böttinger, Elberfeld, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Bunsen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit, und zwar nach dem Auslande unter Kreuzband, nach dem Inlande ohne solches, wie bei Tageszeitungen. Die Nachlieferung fehlender Nummern ist deshalb im Inlande möglichst bald bei der Bestell-Postanstalt nachzusuchen, ebenso ist diese — wie auch die Geschäftsstelle — von Adressenänderungen zu benachrichtigen. Etwaige weitere Mitteilungen über fehlende Hefte, insbesondere vom Auslande, sind an die Geschäftsstelle zu richten.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 891. Bechhold, Dr. J., Frankfurt a. M., Neue Kräme 19/21.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss §3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 23. Oktober einschliesslich) zu erheben.

Nr. 832. Drobegg, Gustav, Betriebsleiter der Firma Chas Pfizer & Co., 81 Maiden Lane, New York City; durch F. Haber.
„ 833. George Oulton Seward, Holcomb Rock, Virginia, U. S. A.; durch F. Haber.

Adressenänderungen.

Nr. 235. Büttner, jetzt: Oberingenieur der Akkumulatorenfabrik A.-G., Berlin W. 50, Achenbachstrasse 7—8.
„ 673. Pemsel, jetzt: technisch-chemisches Bureau in Bernburg (Anhalt), Fürstinstrasse 5.
„ 706. Möller, jetzt: Löbau i. S., Aktienzuckerfabrik.
„ 766. Panchaud de Bottens, jetzt: Dr. phil., Basel, Leimenstrasse 6, I.
„ 769. Labhardt, jetzt: Mannheim, B. 7—12.
„ 797. Just, jetzt: Charlottenburg, Uhlandstrasse 14.
„ 861. Brauer, jetzt: Berlin SO., Mariannenplatz 6, II.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

Vorzüglicher Ersatz für Filtertücher, Siebe und gelochte Bleche

sind meine **säurefesten, porösen Filtersteine,** unter Vakuum stark durchlässig, alle festen Stoffe auf der Oberfläche zurückhaltend! Die porösen Filtersteine eignen sich vortrefflich für Filtrations-, Entwässerungs- und Trocknungszwecke verschiedenster Art, ganz speziell aber zum Abnutschen saurer Flüssigkeiten von chemischen Produkten. — Für **spezielle** Fälle werden empfohlen die

säurefesten, siebartig konisch perforierten Filtersteine!

Wilh. Schuler, Filtrierstein- und Filterfabrik, Isny, Württemberg.

Referenzen: Farbwerke Höchst, Farbenfabriken Elberfeld, Gauhe & Co.-Eitorf, Chem. Fabrik vorm. Sandoz-Basel, Société chimique des Usines du Rhône à St. Fons et la Plaine, Fabriques de Produits chimiques de Thanne et Mulhouse, Lindgeus & Co.-Mülheim a. Rh., Königl. Pulverfabrik bei Hanau, Pulverfabrik Hasloch, Akt.-Ges. für Anilinfabrikation Berlin, Rummelsburg und Greppin etc. etc. (837)

Verlag von
Wilhelm Knapp in Halle a. S.

Der
Bau, Betrieb und die Reparaturen
der
Elektrischen Beleuchtungsanlagen.

Ein Leitfaden
für
Monteure, Werkmeister, Techniker etc.

Herausgegeben
von
F. Grünwald,
Ingenieur.

Achte Auflage.

Mit 293 Holzschnitten. Taschenformat.

1900. — Preis geb. Mk. 4,—.

Der elektr. Widerstand der Metalle.

Von
C. Liebenow.

Mit 9 in den Text gedruckten Abbildungen.

Preis 2,40 Mk.

D. R.-P. Nr. 95550, „Elektrischer Schalter mit Stromschluss und Unterbrechung an unschmelzbaren Stromschlussteilen“.

Angebote auf das Patent oder auf licenzweise Uebernahme der Fabrikation in Deutschland erbeten an **Henry E. Schmidt,** Patentanwalt, **Berlin SW.,** Blücherstrasse 10. (857)

D. R.-P. Nr. 95544, „Elektrischer Schalter mit Stromschluss an Metall- und Unterbrechung an unschmelzbaren Stromschlussteilen“.

Angebote auf das Patent oder auf licenzweise Uebernahme der Fabrikation in Deutschland erbeten an **Henry E. Schmidt,** Patentanwalt, **Berlin SW.,** Blücherstrasse 10. (858)

Otto Gruson & Co.

Magdeburg-Buckau

fertigen als
Specialität in
Flussstahl
von höchster elektrischer Nutzwirkung

Magnetgestelle, Polgehäuse.

Verlag von **Wilhelm Knapp in Halle a. S.**

Elektrochemische Uebungsaufgaben.

Für das Praktikum sowie zum Selbstunterricht

zusammengestellt
von
Dr. Felix Oettel.

Mit 20 Holzschnitten im Texte. Preis 3 Mk.

MAX KAEHLER & MARTINI,

Fabrik chemischer
und
elektrochemischer
Apparate.

BERLIN W.,
50 Wilhelmstrasse 50.

Neue elektrochemische Preisliste auf Wunsch frei.

Einrichtung elektro- und physikochemischer Laboratorien für Wissenschaft und Industrie. (783)

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Herausgegeben

von der Deutschen Bunsen Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie
(früher Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft)

unter Leitung von

Prof. Dr. R. ABEGG-Breslau.

Verlag von WILHELM KNAPP in Halle a. S.

Nr. 42. 16. Oktober 1902. VIII. Jahrgang.

Die Zeitschrift für Elektrochemie erscheint wöchentlich einmal an jedem Donnerstag im monatlichen Umfang von etwa 8 Bogen. Das Abonnement kostet vierteljährlich Mk. 5,—. Für Mitglieder der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft kostenfrei. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post (Post-Zeitungs-Katalog Nr. 8485), sowie die Verlagsbuchhandlung von Wilhelm Knapp in Halle a. S., Mühlweg 19, entgegen; Inserate werden für die dreigespaltene Petitzeile mit 30 Pfg. berechnet. Bei Wiederholungen tritt Ermässigung ein.

Die Adresse der Redaktion für Manuskripte u. s. w. ist: Professor Dr. R. Abegg, Breslau, Kaiser Wilhelmstrasse 70. Alle **geschäftlichen Zusendungen** werden an Herrn Privatdozent Dr. H. Danneel, Aachen, Theresienstrasse 19, erbeten. Von Originalarbeiten werden, wenn andere Wünsche **auf den Manuskripten** oder **Korrekturbogen** nicht geäussert werden, den Herren Autoren 25 Sonderabdrücke zugestellt.

Inhalt des zweiundvierzigsten Heftes.

Namen- und Sach-Register.

Zeitschrift für Elektrochemie.

Nr. 42. 16. Oktober 1902. VIII. Jahrgang.

ÜBER AMALGAMPOTENTIALE.

Von *Dr. Max Reuter.*

(Aus dem chem.-technischen Institut der Technischen Hochschule in Karlsruhe.)

§ 1.

Kürzlich haben Haber und Sack[1]) in dieser Zeitschrift Mitteilungen über Potentiale der *Na*-Amalgame gemacht und Haber[2]) hat im Anschluss daran die theoretischen Gesichtspunkte entwickelt. Ich habe auf Veranlassung von Professor Haber die Kaliumamalgame studiert, um zu prüfen, ob sich die gleichen Ueberlegungen auch da bestätigen, und habe gefunden, dass die Resultate bei diesen Amalgamen in der That mit denen bei den *Na*-Amalgamen, wie übrigens auch bei Blei- und Zinn-Natrium im Einklange sind. Das Messbereich habe ich hier auf jene Kaliumamalgame ausgedehnt, die nur sehr wenig Quecksilber enthalten und bin auch da auf einfache und durchsichtige Verhältnisse gestossen.

§ 2.

Die Amalgame, deren Herstellung ich in folgendem schildere, wurden in einer Lösung von 1,56% $LiCl$ in wasserfreiem, über Na_2SO_4 getrocknetem und destilliertem Methylalkohol, gegen eine Merkuroelektrode, nämlich gegen $Hg(Hg_2O)$ n/1 KOH gemessen. Diese Elektrode, deren Potential Wilsmore[3]) in relativer Zählung zu —0,138 bis —0,116 gefunden hat, habe ich zu Anfang und zu Ende meiner Versuche mit einer Wasserstoffelektrode verglichen. Ich fand dieselbe zu Anfang der Versuche um 0,936 Volt, zu Ende derselben um 0,950 Volt positiv gegen die Wasserstoffelektrode, woraus sich für den Potentialsprung n/1 KOH (Hg_2O) Hg mit Berücksichtigung des Wertes der Säurealkalikette (0,805 Volt) die Werte —0,131 und —0,145 Volt ergeben. Indem ich dafür im Mittel abgerundet —0,14 Volt setze und diesen Wert von den gemessenen Potentialen, die ich anführe, kürze, erhalte ich die in Klammern beigefügten Werte meiner Amalgame in sogen. relativer Zählung[1]) mit Vernachlässigung des Kontaktpotentials der methylalkoholischen Chlorlithiumlösung und der n/1 Kalilauge. Diese eingeklammerten Werte mögen also nur dazu dienen, die Lage der Potentiale rasch zu überblicken; zu bemerken ist, dass sämtliche gemessenen Werte um einige Hundertstel Volt schwankend sind, so dass eine Unsicherheit der Bezugselektrode um 0,01 bis 0,02 Volt nicht in Betracht kommt.

Bei den Messungen befand sich die sorgsam vor Licht geschützte Vergleichselektrode bei Zimmertemperatur; sie kommunizierte mit der methylalkoholischen Chlorlithiumlösung, die mit einem Brei von fester Kohlensäure und Aether bei allen Versuchen gekühlt war, durch ein mit n/1 KOH gefülltes Zwischengefäss und einem mit derselben Chlorlithiumlösung gefüllten, weiten Heber, der aus dem Zwischengefäss in das Messgefäss führte. Das Messgefäss war ein weites Reagenzglas, durch welches dauernd ein Strom getrockneten Wasserstoffgases hindurchgeführt wurde und welches sich in dem Kältebade befand. (Siehe Fig. 210.)

Die Messung erfolgte mittels eines empfindlichen Kapillar-Elektrometers von der älteren Lippmannschen Form[2]) mit konischer Spitze.

Ich beschreibe zunächst die Herstellung der Amalgame und gebe danach die Daten der Messungen, um zum Schluss die Resultate zusammen zu fassen und sie mit den Messungen, die Haber und Sack (l. c.) mitgeteilt haben, sowie mit den Berthelotschen[3]) Zahlen über die Bildungswärmen der Amalgame und mit den rein chemischen Beobachtungen über Kalium-Amalgame zu vergleichen.

1) Haber und Sack, Zeitschrift für Elektrochemie (1902) **8**, 245, 250.

2) Haber, Zeitschr. f. Elektrochemie (1902) **8**, 541 bis 552.

3) Wilsmore, Zeitschrift für phys. Chemie (1900) **35**, 325.

1) Haber, Elektrodenpotentiale, Zeitschrift für Elektrochemie (1901) **7**, 1043.

2) Ostwald-Luther, Physik.-chem. Messungen (1902), 2. Auflage, S. 340.

3) Berthelot, Ann. chim. et phys. (5) **18**, 442 und C. r. (1879) **88**, 1335.

§ 3.

Statt des gewöhnlichen Weges der Bereitung der Amalgame, wie sie von Kerp[1]), resp. Nernst[2]) und später Kerp und Böttger[3]) beschrieben wurden, habe ich einen anderen gewählt, welcher erlaubt, Amalgame beliebiger Konzentration in etwas grösseren Mengen gefahrlos und bequem in bestimmter Zusammensetzung herzustellen. Die elektrolytische Darstellung giebt nur verdünnte Amalgame und die Bereitung durch Eintragen von metallischem Kalium in auf etwa 110^0 erhitztes Quecksilber liefert nicht leicht bestimmte Prozentgehalte, da das Kalium teilweise fortbrennt; auch hat Kerp auf diese Art nur kleine Quantitäten bereiten können. Das Quecksilber war ein elektrolytisch gereinigtes Präparat, welches von Haber und Sack zur Herstellung der Natriumamalgame benutzt worden war und das ich nach der Brühlschen[4]) Methode vor der Herstellung meiner Kaliumamalgame erneut reinigte.

Anfangs verfuhr ich so, dass ich Quecksilber aus einer Kapillarpipette zu dem Kalium tropfen liess, das sich unter heissem Xylol befand, nachdem es mehrmals zur Reinigung unter siedendem Xylol umgeschmolzen war. Diese Arbeitsweise ist nicht sehr zu empfehlen, denn die Reaktionstemperatur ist stets so hoch, dass kohlige Massen sich bilden, und anderseits ist später das Xylol nicht vollständig von dem Amalgam durch Abtrocknen zu entfernen; auch muss man die Masse stets hernach nochmals durchschmelzen, da sie niemals homogen wird. Befriedigende Resultate erhält man durch nachstehend beschriebene Arbeitsweise.

Um das Kalium oberflächlich zu reinigen und nicht durch Abschneiden einen zu grossen Verlust zu haben, schmilzt man es unter siedendem Xylol um, vereinigt die sich bildenden, silberglänzenden, kleinen Kügelchen durch entsprechende Berührung mit einem Glasstab zu einer grösseren, zusammenhängenden Masse. Nach der von Berzelius[1]) zuerst beschriebenen Art saugt man das geschmolzene Metall in eine kleine Pipette (Fig. 211), die man unten mit einer Hülse von dem Zutritt des Luftsauerstoffes abschliesst; beim Einsaugen achtet man darauf, dass eine Xylolschicht über der Schicht des Metalls in die Pipette tritt. Sollte das Kalium nicht eng an den Wänden anliegen, so presst man es durch Einsetzen des Pistills p in noch warmem Zustande fest. Befindet sich in der Auslaufspitze der Pipette etwas Xylol, so wäscht

Fig. 210.

Fig. 211.

1) Kerp, Zeitschr. f. anorg. Chemie (1898) **17**, 300.

2) Nernst, Zeitschr. f. Elektrochemie **3**, 308.

3) Kerp und Böttger, Zeitschr. für anorgan. Chemie (1900) **25**, 21.

4) Brühl, B. B. **12**, 204 und 576.

1) Berzelius, Lehrbuch der Chemie (1844) Bd. 2, 57.

man dasselbe mit reinem Aether fort. Nach dem Einsaugen des Kaliums in die Pipette empfiehlt sich übrigens, deren Auslaufspitze und unteren Teil sofort in kaltes Xylol zu bringen, damit das Metall in dieser Partie rasch erstarrt und nicht unter Selbstentzündung ausläuft.

Das Amalgam bereite ich in einer absolut trockenen und sauerstofffreien Wasserstoffatmosphäre. An Hand der nachstehenden Skizze (Fig. 212) will ich die verwandte Apparatur näher beschreiben.

Der Wasserstoff, in einem Kippschen Apparate entwickelt, wird zuerst mit Wasser, dann mit Permanganatlösung, dann (zwei Waschflaschen) mit Chromchlorür[1]) und schliesslich mit Silbernitrat gewaschen. Darauf passiert das Gas zur Trocknung zwei Lungesche[2]) Zehnkugelröhren mit konzentrierter Schwefelsäure und tritt dann in die Apparatur ein, welche Fig. 212 darstellt. w ist eine Waschflasche mit konzentrierter, durch längeres Kochen möglichst vollständig entwässerter Schwefelsäure; die beiden U-Röhren u_1 und u_2 sind, die erste mit geschmolzenem Aetzkali und die zweite mit metallischem Natrium in erbsengrossen Stücken beschickt. G ist das eigentliche Darstellungsgefäss, das seinerseits in einem Paraffinbade steht, das durch ein Sandbad erhitzt wird. Zum Erhitzen der Schmelzgefässe für metallisches Kalium wählt man sehr vorteilhaft Paraffinbäder, da eine Entzündung beim Sprengen des Gefässes dadurch vermieden wird; das geschmolzene Kalium fällt einfach in das Paraffin. Die Waschflasche w_2 ist auch mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllt und dient einesteils zur Kontrolle, ob der Apparat schliesst, und verhindert anderseits den Zutritt feuchter Luft zum Gefäss G. Die Verbindung der einzelnen Gefässe geschah stets so, dass Glas auf Glas stiess; die Korke an den Röhren u_1 und u_2 wurden durch Siegellacküberzug gedichtet. Gefäss G hatte einen Kautschukpfropfen als Verschluss, alle anderen Apparate (Waschflaschen) waren mit einem geschliffenen Kopfe versehen. Man lässt einen ziemlich lebhaften Wasserstoffstrom zirkulieren und überzeugt sich bei a, ob das System mit Wasserstoff gefüllt ist. Ist dies der Fall, so bringt man die mit Kalium gefüllte und gewogene Pipette (Fig. 211) rasch in die vorher verschlossene Mittelbohrung im Stopfen des Gefässes G, erwärmt das Kalium vorsichtig von aussen bei gleichzeitigem schwachen Pressen mit dem Pistill p und kann so das Kalium als silberglänzendes Metall tropfenweise in das Gefäss bringen, das zweckmässig vorher auf 80 bis 90° erwärmt wurde. Mit einiger Uebung gelingt es leicht, ein Nachlaufen des Xylols aus der Pipette zu vermeiden. Nun vertauscht man die Pipette rasch mit dem in der Skizze (Fig. 212) dargestellten Kapillartrichter und wägt sie zurück; je nach der Menge des abgeflossenen Kaliums berechne ich die zur Herstellung des gewünschten Amalgams nötige Quecksilbermenge, welche man entweder abwägt oder bei kleineren Mengen mittels einer in 0,01 cc. eingeteilten Pipette abmisst und zulaufen lässt. Das Quecksilber muss sehr vorsichtig zugefügt werden; die Reaktion ist anfangs sehr heftig, und das Gefäss springt, wenn man rasch grössere Mengen Quecksilber zugiebt. Wenn das ganze

Fig. 212.

1) Siehe hierzu Moissan, Ann. de chimie et de physique [5] **25**, 407, 416; v. d. Pfordten, Liebigs Annalen **228**, 112; ferner auch Hempels gasanalyt. Methoden (1900); Berthelot, C. r. **127**, 24 bis 27.

2) S. Taschenbuch f. Sodafabrikation (1900) S. 151.

Quecksilber zugefügt ist, so setzt man das Erhitzen des Gefässes *G* so lange fort, bis man eine völlig homogene, geschmolzene Masse vor sich hat. Ein Angriff des Glases des Gefässes *G* ist nie beobachtet worden; das Kalium wird, wie erwähnt, auf 80 bis 90° vorgewärmt und die Temperatur schliesslich, wenn es nötig ist, auf 200° gesteigert. Nun vertauscht man den Kapillartrichter mit einem dünnwandigen, unten stark verengten Glasrohr (Fig. 213) und saugt in dieses, durch eine vorgeschaltete, mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte Wasserflasche, das Amalgam. Ist letzteres im Rohr erstarrt, so schützt man dasselbe vor Luftzutritt oben durch Eingiessen von geschmolzenem Paraffin, unten durch Zuschmelzen; den zur Messung notwendigen Eisendraht kann man auch zu beliebig späterer Zeit einführen.

Fig. 213.

Ich hebe hervor, dass der so durch direkte Wägungen sich ergebende Prozentgehalt an Quecksilber und Kalium nur um einige Zehntel-Prozente von jenem abwich, der durch Analyse in demselben Amalgam gefunden wurde. Für Amalgame, bei denen einige Zehntel-Prozent nicht von Belang sind, konnte deshalb von der Analyse Abstand genommen werden.

§ 4.

Die Resultate der Messungen sind in nachstehender Tabelle zusammengefasst; in Spalte I findet man den Prozentgehalt, welcher sich für die Amalgame aus den angewandten Mengen Kalium und Quecksilber berechnet, bei II die durch die Amalgame ermittelten Prozentzahlen, bei III die Atomprozente Kalium, und endlich unter IV die gemessenen Potentiale.

Zu den Analysen möchte ich noch folgendes bemerken: Ich analysierte die Kaliumamalgame in wesentlich derselben Art, in der bei den Versuchen von **Haber** und **Sack** [1]) die Natriumamalgame analysiert wurden. Das Amalgam wird durch Zerschlagen des Glasrohres herausgenommen und in einem Wägegläschen gewogen, dann in n/5 Salzsäure, in welcher sich ein Stück Platindraht befindet, geworfen und etwas erwärmt. Nach dem Abkühlen wird die überstehende Salzsäure abgegossen, das zurückbleibende Quecksilber mehrmals durch Dekantation mit destilliertem Wasser gewaschen, das der abgegossenen Salzsäure zugefügt wird, und die überschüssige Salzsäure mit n/5 KOH zurücktitriert. Zur Kontrolle wurde das Quecksilber nach sorgfältigem Trocknen gewogen und dann das Gewicht des ausgeglühten Drahtes davon abgezogen. Die Summen von den stets ausgeführten Quecksilber-Kontrollbestimmungen und den Kaliumzahlen ergaben von 99,8 — 99,9 — 100,00, was mir seinerseits wieder die Garantie für die Reinheit des Kaliums war.

Die von ein und derselben Herstellung stammenden Amalgame sind jeweil durch eine Klammer zusammengefasst. Man sieht zunächst, dass die Potentiale niemals bei verschiedenen Stücken ein und desselben Amalgams genau den

I	II	III	IV Spannungsdifferenz, Amalgam $LiCl$ in Methylalkohol : n/1 $KOH\,Hg_2O\,Hg$	V Relative Potentiale
1,72	1,64 % K 98,29 % Hg	7,86 % K	0,360 [1]) f. a. 0,339 f. a. 0,396 Mittel 0,365?	(+0,225?)
1,72	1,66 % K 98,25 % Hg	7,95 % K	0,555 f. a. 0,591 f. a. 0,525 Mittel 0,557	2 (+0,417)
1,72	1,57 % K 98,25 % Hg	7,55 % K	0,498 f. a. 0,486 Mittel 0,488	1 (+ 0,348
1,72	1,57 % K 98,33 % Hg	7,55 % K	0,540 f. a. 0,450 Mittel 0,495	1 (+0,355)
2,00	1,76 % K 98,19 % Hg	8,40 % K	1,728 f. a. 1,668 Mittel 1,698	3 (+1,558)
2,00	1,90 % K	9,02 % K	1,758 f. a. 1,806 f. a. 1,866 Mittel 1,810	4 (+1,670)
2,42	2,26 % K 97,69 % Hg	10,58 % K	1,947	(+1807)5
2,42	2,24 % K 97,69 % Hg	10,49 % K	1,926	(+1,786)
2,42	2,25 % K 97,69 % Hg	10,53 % K	1,923	(+1,783)
2,42	—	—	1,986	(+1,846)

1) l. c.

I	II	III	IV Spannungs- differenz	V Relative Potentiale
2,50	$2{,}39\,\%\,K$	$11{,}14\,\%\,K$	2,031 f. a. 1,945 f. a. 2,004 Mittel 1,994	6 (+ 1,854)
2,50	—	—	2,004 f. a. 1,980 Mittel 1,992	 (+ 1,852)
2,50	$2{,}45\,\%\,K$	$11{,}39\,\%\,K$	1,974 f. a. 1,992 f. a. 2,022 Mittel 1,992	 (+ 1 852)
3,4	—	$15{,}5\,\%\,K$	2,313 f. a. 2,113 f. a. 2,256 f. a. 2,283 Mittel 2,291	7 (+ 2,151)
4,5	(a) —	$19{,}5\,\%\,K$	2,682 f. a, 2,670 f. a. 2,412 Mittel 2,588	8a (+ 2,448)
	(b) —	$19{,}5\,\%\,K$	2,361	(+ 2,221)
	(c) —	$19{,}5\,\%\,K$	2,370	(+ 2,230)
7,6	—	$27{,}9\,\%\,K$	2,358 f. a. 2,370 f. a. 2,364 Mittel 2,366	9 (+ 2,226)
16,8	—	$50{,}8\,\%\,K$	2,475 f. a. 2,481 f. a. 2,466 Mittel 2,474	10 (+ 2,334)
24,6	—	$62{,}5\,\%\,K$	2,633 f. a. 2,626 f. a. 2,621 Mittel 2,627	11 (+ 2,487)
49,9	—	$83{,}6\,\%\,K$	2,634 f. a. 2,601 Mittel 2,618	12 (+ 2,478)
79,3	—	$95{,}1\,\%\,K$	a) 2,724 f. a. 2,769 b) 2,658 f. a. 2,739 Mittel 2,744	13 (+ 2,604)
94,4	—	$98{,}9\,\%\,K$	2,884 f. a. 2,863 f. a. 2,835 f. a. 2,827 Mittel 2,852	14 (+ 2,712)
Reines Kalium			3,308 f. a. 3,112 f. a. 3,104 Mittel 3,175	15 (+ 3,035)

1) f. a. bedeutet Messung nach Herstellung einer frischen Kontaktfläche durch Abkneipen des untersten Teiles des Röhrchens mit der Zange.

gleichen Wert geben. Differenzen bis zu 0,1 Volt treten mehrfach, wie man aus der Tabelle sieht, auf. In einem Falle, bei den Amalgamen mit 19 Atomprozenten Kalium, bestehen zwischen den einzelnen Messungen sogar Differenzen bis 0,2 Volt. Durch diesen Umstand wird indes das Hauptresultat der Beobachtungen nicht angefochten, welches aus der graphischen Darstellung der Ergebnisse (s. Fig. 214) deutlich hervorgeht.

Es sind die Atomprozente als Abscissenwerte, die Spannungen gegen die Merkuro-Elektrode als Ordinatenwerte aufgetragen. Dabei ersieht man denn nun, dass ein mächtiger Sprung im Potential auftritt, wenn der Kaliumgehalt 8 Atomprozente überschreitet. Während bei niedrigerem Kaliumgehalt die Potentialdifferenz gegen die Vergleichselektrode nur wenige Zehntel Volt beträgt, springt sie dann plötzlich auf 1,7 Volt und steigt rasch weiter an. Die Legierung mit 8 Atomprozenten Kalium, welche danach eine so charakteristische Stellung unter den Amalgamen einnimmt, ist keine andere als das wohldefinierte $Hg_{12}K$, dessen Existenz durch zahlreiche chemische Versuche festgestellt ist[1]. Diese Verbindung enthält 7,7 Atomprozente oder 1,64 Gewichtsprozente Kalium; sie ist also von dem gewichtsprozentischen Gehalte der letzten Legierung, deren Potential ich noch tief fand (1,66 %), nur minimal verschieden, und zwar in einem Sinne, in welchem man die Verschiedenheit voraussehen kann. Da nämlich unter allen Umständen eine kleine Menge Wasserstoff beim Eintauchen in den gekühlten Elektrolyten entsteht, so ist das gemessene Stück an seiner Oberfläche um ein geringes kaliumärmer, als die Analyse ergiebt. Man darf also sagen, Legierungen mit mehr Kalium als $Hg_{12}K$ sind unedel; Legierungen mit weniger Kalium als $Hg_{12}K$ sind edel bei der Messung in gekühlter, methylalkoholischer Chlorlithiumlösung. Diese Beobachtungen sind im Einklange mit der Theorie, welche Haber (l. c.) entwickelt hat; wenn nämlich das gefrorene Amalgam ein Gemenge darstellt von Hg-Partikelchen und Partikeln der Legierung $Hg_{12}K$, von denen das Quecksilber die Eigenschaften

1) Siehe Berthelot l. c.; Kurnakow, Zeitschr. f. anorg. Chemie **23**, 439; Maey, Zeitschr. f. physik. Chemie (1899) **29**, 119; Kraut und Popp, Liebigs Annalen (1871) **159**, 188; Guntz und Férée, C. r. (1900) **131**, 182; Kerp und Böttger l. c. u. s. w.

eines edlen und die Legierung die eines unedlen Stoffes hat, so entspricht diesem Gemenge, nach der Theorie von van't Hoff-Nernst ein sehr unedles Potential, gemäss dem Vorgang:

$$Hg_{12}K + E\oplus \rightleftarrows 12\,Hg + K^{\cdot}$$

$$E = RT \ln \frac{K}{C_{K^{\cdot}}}$$

Hier ist K die Lösungstension des Gemenges $Hg_{12}K$ und Hg. Ueber die Lage dieses Potentials können wir uns unterrichten mittels des Kreisprozesses, den Haber (l. c.) angegeben hat:

$$Hg_{12}K + E\oplus \rightleftarrows 12\,Hg + K^{\cdot}$$

$$+A \qquad\qquad + E_K\oplus.$$

$$12\,Hg + K.$$

Dieses Potential liegt sehr weit ab von dem Potential des reinen Quecksilbers in methylalkoholischer Chlorlithiumlösung gegen die Merkuro-Elektrode. Um also die Quecksilberpartikelchen auf einen so unedlen Wert zu bringen, müssen sie eine sehr starke kathodische Polarisation erfahren, und diese muss von den Partikeln des Amalgams $Hg_{12}K$ geleistet werden, welche also als Anode in dem kurz geschlossenen Elemente $Hg_{12}K$ ($LiCl$ in CH_3OH) wirken. Dabei verlieren diese Partikelchen Kalium, und es bildet sich eine Quecksilberdeckschicht an der Oberfläche des Elektrolyten, so dass das Potential annähernd den Wert des reinen Quecksilbers annimmt. Wir finden indes den berechneten

Fig. 214.

Dieser Kreisprozess ergiebt: $(E_K - E)\,F = A$. Da nun die Reaktion

$$12\,Hg + K = Hg_{12}K$$

sich lediglich zwischen festen Stoffen abspielt (denn es werden hier nur Verhältnisse von -80^0 betrachtet), so dürfen wir die Wärmetönung der Reaktion Q dem Verlust an freier Energie (A) bei derselben gleichsetzen. Diese Wärmegrösse hat Berthelot (l. c.) gemessen und zu 27,500 cal = 114,871 Voltcoulomb gefunden. Anderseits ergiebt unsere Messung für $E_K = 3{,}175$ Volt, bezogen auf die Merkuro-Elektrode; setzen wir diesen Wert ein, so ergiebt sich [1]) für

$$E = 3{,}175 - 1{,}189 = 1{,}986 \text{ Volt}.$$

Wert mit grosser Annäherung dann, wenn wir die Bedingungen zur Entstehung einer Deckschicht beseitigen. Dies erfolgt einerseits, wenn wir bei gewöhnlicher Temperatur messen, wo das Amalgam flüssig ist und an der Oberfläche gelöstes Kalium aus dem Innern der Amalgammasse wieder nachtreten kann. Es ist demnach zu erwarten, dass schon ganz verdünnte Kaliumamalgame, welche in der Kälte des Aether-Kohlensäurebreies annähernd beim Quecksilberpotential stehen, im Moment des Auftauens plötzlich auf den Wert von annähernd 2 Volt gegen die Merkuro-Elektrode hinaufspringen. Ich fand das Potential eines Quecksilbers, dem eine Spur Kalium (in Form eines kleinen Stückes fertigen Amalgams) zugesetzt war, bei -80^0 um einige Hundertstel Volt unedel gegen die Merkuro-Elektrode. Ich habe diesen Wert bei der graphischen Darstellung als Ausgangspunkt der punktierten Linie benutzt, welche das im übrigen nicht durchgemessene Intervall der niedrigsten Kaliumgehalte darstellt. Die Werte

1) Hier wie in folgendem bei den analogen Rechnungen ist vorausgesetzt, dass die Konzentration der $K^{\cdot}$-Ionen an der Grenzfläche der gemessenen Legierung in der methylalkoholischen Chlorlithiumlösung in allen Fällen gleich angenommen werden darf. Diese Näherungsannahme erscheint um so mehr zulässig, als es auf einige Hundertstel oder gar Tausendstel Volt nicht ankommt.

dieses Intervalls sind die durch die Deckschichtenbildung beeinflussten und demgemäss schlecht definierten. Das Amalgam, welches nur eine Spur Quecksilber enthielt, zeigte, als der Elektrolyt sich erwärmte, plötzliches Hinaufschnellen auf 1,98 Volt beim Auftauen. Die Beobachtung ist ganz übereinstimmend mit derjenigen, welche Haber und Sack (l. c.) bei den Natriumamalgamen gemacht haben.

Anderseits fand ich dieses Potential, sobald ich die Zusammensetzung $Hg_{12}K$ überschritt und zu kaliumreicheren Amalgamen überging, welche in gefrorenem Zustande nicht mehr Quecksilber als selbständige Phase enthalten, und bei denen infolgedessen der Grund zur Bildung einer Quecksilberdeckschicht fortfällt.

Im Hinblick darauf, dass die Erscheinungen bei den Natriumamalgamen bei Zinnnatrium, Bleinatrium dieselben sind, die ich hier bei den Kaliumamalgamen aufgefunden habe, kann die Beobachtung dieses plötzlichen Potentialsprunges in der tief gekühlten, methylalkoholischen Chlorlithiumlösung als eine Methode angesprochen werden, um die Existenz einer definierten Kaliumverbindung mittels elektromotorischer Messung festzustellen, die bei gewöhnlicher Temperatur in Quecksilber gelöst und bei tiefer Temperatur neben festem Quecksilber vorhanden ist.

Wie man sieht, steigen danach bei nachstehenden Atomprozenten Kalium die Potentiale in flachem Anstieg weiter. Man kann versucht sein, diesen Gang der Potentiale in Vergleich zu setzen mit den Daten, welche aus den Bildungswärmen nach den von Haber (l. c.) entwickelten Gesichtspunkten sich berechnen. Leider ist weder die Formel der quecksilberärmeren Legierungsindividuen, welche es unzweifelhaft giebt, so sicher wie $Hg_{12}K$, noch sind die bezüglichen Wärmegrössen demgemäss unbedingt gesichert. Immerhin ist der Vergleich von Interesse; wir finden nämlich, wenn wir die Legierung mit 10 Atomprozenten Kalium als ein Gemenge ansehen von $Hg_{12}K$ und Hg_6K für den potentialbestimmenden Vorgang folgenden Ausdruck:

$$2\,Hg_6K + E_I \oplus \rightleftarrows Hg_{12}K + K^{\cdot}$$

und $$E_I = RT \ln \frac{K'}{C_{K^{\cdot}}}.$$

Zur Berechnung von E_I benutzen wir wieder den Kreisprozess:

$$2\,Hg_6K + E_I \oplus \rightleftarrows Hg_{12}K + K^{\cdot}$$

$$+A_I \searrow\nwarrow \qquad \nearrow\swarrow\; E_K \oplus$$

$$Hg_{12}K + K$$

und erhalten: $(E_K - E_I)\,F = A_I$. Wir setzen weiter $A_I = Q_I$ und für Q_I, die von Berthelot (l. c.) gemessene Wärmetönung von 26400 cal; daraus folgt für E_I der Wert von 2,033 Volt, der in der That ganz dicht bei dem gemessenen Werte liegt.

Betrachten wir ebenso das Amalgam mit 20 Atomprozent Kalium als ein Gemenge von Hg_6K und Hg_2K, so erhalten wir für den potentialbestimmenden Vorgang

$$3\,Hg_2K + E_{II}\,2 \oplus \rightleftarrows Hg_6K + 2\,K^{\cdot}$$

und $$E = RT \ln \frac{K''}{C_{K^{\cdot}}}.$$

Zur Berechnung von E_{II} benutzen wir wieder den Kreisprozess:

$$3\,Hg_2K + E_{II}\,2 \oplus \rightleftarrows Hg_6K + 2\,K^{\cdot}$$

$$A'' \searrow\nwarrow \qquad \nearrow\swarrow\; E_K\,2 \oplus$$

$$Hg_6K + 2\,K$$

und erhalten:

$$(E_K - E_{II})\,2\,F = A_{II}.$$

Wir setzen $A'' = Q_{II}$ und für Q_{II} den Wert von Berthelot (l. c.) nämlich 29700 cal und finden $E_{II} = 2{,}532$ Volt, während die Werte 2,6 und 2,3 Volt gemessen wurden.

Betrachten wir schliesslich das oberste Stück der gemessenen Kurve, so tritt die interessante Thatsache auf, dass bereits ein Atomprozent Quecksilber genügt, um das Potential mehrere Zehntel Volt gegen das Kaliumpotential zu erniedrigen. Diese Erscheinung ist besonders darum überraschend, weil, wie die Messungen von Herschkowitsch[1]) lehren, der Zusatz einiger Molprozente eines edlen Legierungsbestandteiles zu einer unedlen Komponente, das Potential des letzteren nicht zu ändern pflegt. Es liegt nahe, anzunehmen, dass auch hier die Deckschichtbildung eine Rolle spielt.

Um sich zu überzeugen, ob diese Verhältnisse beim Natrium sich wiederfinden, habe ich auch die Potentiale hochprozentiger Natriumamalgame, die ich in gleicher Weise herstellte, gemessen und dabei folgende Werte gefunden:

---

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **27**, 123.

Gewichts-prozente *Na*	Atomprozente *Na*	Spannungsdifferenz gegen die Merkuro-Elektrode	Relative Potentiale
33,1	81,1	(a) 2,420	
		f. a. 2,452	
		f. a. 2,464	
		Mittel 2,445	(+2,305)
		(b) 2,456	
		f. a. 2,452	
		Mittel 2,454	(+2,314)
46,3	88,2	2,400	
		f. a. 2,292	
		f. a. 2,308	
		f. a. 2,349	
		Mittel 2,329	(+2,189)
74,0	96,2	2,391	
		f. a. 2,412	
		f. a. 2,463	
		Mittel 2,422	(+2,282)
Reines Natrium		2,746	
		f. a. 2,754	
		f. a. 2,799	
		f. a. 2,793	
		Mittel 2,773	(+2,633)

Das Natriumpotential stimmt mit dem Wert überein, den Haber und Sack (l. c.) gefunden haben; die übrigen Werte liegen in einem Intervall, das Haber und Sack nicht studiert haben; sie zeigen analog, wie beim Kalium, dass schon ein geringer Quecksilbergehalt das Natriumpotential erniedrigt. Auffallend ist die relativ grosse Unsicherheit der Potentiale bei Kaliumamalgamen von etwa 19 Atomprozenten. Etwas Aehnliches scheint auch bei Natrium vorzukommen, denn ich fand dort gelegentlich bei einem 20prozentigen Amalgam das Potential zu 2,44 Volt, während Haber und Sack (l. c.) bei verwandten Zusammensetzungen mehrfach Werte in der Nähe von 2 Volt gemessen haben. Dieses mittlere Bereich, in welchem weder Kalium noch Quecksilber als Phase zugegen sind, bildet offenbar theoretisch wie experimentell ein Gebiet, in welchem Komplikationen am meisten erwartet werden können. Es soll deshalb dies Gebiet noch einer besonderen Untersuchung im hiesigen Laboratorium unterzogen werden.

Ich stelle nun zum Schlusse die Ergebnisse zusammen:

1. Es wurden Kaliumamalgame von ganz niederem bis hohem Kaliumgehalt dargestellt und ihre Potentiale in methylalkoholischer Chlorlitiumlösung bei —80° gemessen. Der Gang der Potentiale lässt einen charakteristischen, grossen Sprung an der Stelle erkennen, welche der Legierung $Hg_{12}K$ entspricht.

2. Die Potentiale zeigen hingegen im weiteren Verlaufe ungefähr die Lage, welche sich aus den Berthelotschen Daten mit Hilfe der Regel berechnet, dass beim Umsatz von festen, mit festen, zu festen Stoffen, die Wärmetönung ein Arbeitsmaass ist.

3. Das Potential von reinem Kalium und reinem Natrium wurde durch wenige Atomprozente Quecksilber erheblich erniedrigt.

4. Diese Beobachtungen sind mit den vergleichbaren Angaben von Haber und Sack über die Potentiale der Natriate des Bleis und Zinns und über die Potentiale der Natriumamalame im Einklang, sie unterstützen die Ueberlegung, welche Haber darüber mitgeteilt hat, und sie lehren in Gemeinschaft mit den Beobachtungen von Haber und Sack, dass die Potentiale von Natriummetallverbindungen in methylalkoholischer Chlorlithiumlösung bei —80° einen Weg darstellen, um Amalgamindividuen zu erkennen, welche bei gewöhnlicher Temperatur in Quecksilber gelöst und bei tiefer Temperatur neben festem Quecksilber vorhanden sind.

Herrn Prof. Dr. Haber, der in so liebenswürdiger Weise diese Arbeit gefördert und unterstützt hat, spreche ich auch an dieser Stelle nochmals meinen besten Dank aus.

Karlsruhe, Juli 1902.

(Eingegangen: 2. August.)

ELEKTROCHEMIE UND VERWANDTE GEBIETE AUF DER INDUSTRIE- UND GEWERBE-AUSSTELLUNG IN DÜSSELDORF IM JAHRE 1902. I. TEIL.

Von *H. Danneel.*

(Fortsetzung.)

Apparate. — Elektrische Messapparate für technische Zwecke sind von mehreren Firmen ausgestellt worden, doch ist mir im allgemeinen an neuen Konstruktionen nicht viel Wesentliches aufgefallen. Nur die Firma Hartmann & Braun ist mit einer sehr interessanten Kollektion von Instrumenten und Apparaten vertreten, von denen mehrere mir unbekannt waren. Es dürfte

die Leser überhaupt interessieren, einmal wieder eine Uebersicht darüber zu erhalten, zu welcher Vollkommenheit die Apparatenkonstruktion gelangt ist, zumal in dieser Zeitschrift seit längerer Zeit nichts darüber erschienen ist. Ich möchte deshalb aus der Hartmann & Braunschen Ausstellung die prägnantesten Typen in Bild und kurzer Beschreibung wiedergeben, was mir deshalb leicht wird, weil mir die Firma mit grösster Liebenswürdigkeit Clichés, Beschreibungen, Prospekte u. s. w. zur Verfügung gestellt hat, wofür ich ihr zu grossem Dank verpflichtet bin.

Für Temperaturmessung bringen Hartmann & Braun zwei Apparate in den Handel, deren Prinzipien bekannt sind. Der eine Apparat ist für Temperaturen bis 400° gedacht und besteht aus einem Platinwiderstand, dessen Temperatur-

Fig. 215.

koëffizient sorgfältig abgemessen ist, und der, in einer Metallbüchse eingeschlossen, dauernd in dem Raum verbleiben kann, dessen Temperatur man kontrollieren will. Der Platinwiderstand lässt sich an ein beliebig entfernt aufgestelltes Instrument anschliessen, welches die Celsiusgrade direkt angiebt. Letzteres ist in Fig. 215 abgebildet. Das Prinzip der inneren Einrichtung dieses Apparates ergiebt sich von selbst; an die vier auf der Grundplatte stehenden Klemmen (*B* und *X*) wird die Stromquelle (Akkumulator oder Lichtleitung, letztere mit Widerstand) und die Platinspirale angeschlossen (Preis im ganzen etwa 300 Mk.). Für höhere Temperaturen bis 1600° liefert die Firma die bekannten Platin-Platinrhodiumelemente nach Le Chatelier, oder bis 900° die Platin-Platin-Nickelelemente, die der Firma patentiert sind und bis zu dieser Temperatur etwa die doppelte Empfindlichkeit wie die Platin-Platinrhodiumelemente haben. Bemerkenswert ist die Schutzvorrichtung für den Fall, dass man das Element in Flüssigkeiten einzutauchen beabsichtigt. Die gewöhnliche, aus einem Stück bestehende Armatur hat den Fehler grosser Zerbrechlichkeit und macht, sobald die das Ganze umgebende Porzellanröhre (die überdies sehr teuer ist) zerbrochen ist, ein weiteres Arbeiten unmöglich. Hartmann & Braun setzen die Röhre aus mehreren Stücken zusammen (Fig. 216) und schieben durch das Ganze einen Metallstab, der unten mit einer Erweiterung versehen ist und oben eine Schraubenmutter trägt, so dass die Röhrenstücke fest aneinander gepresst werden. Zwei weitere Bohrungen in den Röhrenstücken bieten den Durchlass für die Drähte des Elementes. Ein Auseinanderfallen des Rohres ist, auch wenn seine Teile sich durch Unvorsichtigkeit vermehren sollten, nicht zu befürchten. Für Temperaturen über 1100° läuft der Metallstab unten in eine Platinröhre aus. (Thermoelement, geaicht von der Reichsanstalt, 150 Mk., feuerfeste Armatur 110 Mk., Galvanometer mit Celsiusgrad und Millivolt-Teilung 150 Mk.)

Fig. 216.

An Typen von Galvanometern, Voltmessern, Strommessern, Wattmessern u. s. w. ist die Ausstellung sehr reich. Wir bringen hier einige besonders praktische Typen. Als Vorlesungs- und Schulinstrument, wo es sich nicht um allzu feine Messungen handelt, die Empfindlichkeit also nicht so sehr gross zu sein braucht, dürfte das Instrument Fig. 217 und 218 sich besonders eignen (es hat hinten eine zweite Skala). Da es ein Apparat mit beweglicher Spule in einem starken Magnetfeld ist, braucht es nicht im Meridian aufgestellt zu werden und ist von äusseren magnetischen Einflüssen nahezu unabhängig. Die bequem zu

übersehende Einrichtung besteht in einem Hufeisenmagnet (*M*) mit den einen Hohlcylinder bildenden Polschuhen *P*, einem konzentrisch darin

Fig. 217.

sitzenden Weicheisenvollcylinder *E* von kleinerem Durchmesser und einer rechteckigen Spule *S*, die in dem zwischen beiden liegenden Interferrikum

1:6
Fig. 218.

schwingt, und der durch zwei Spiralen, die zugleich als Gegenkraft dienen, der Strom zugeführt wird. Das Instrument kann als Galvanometer (Nullinstrument, übrigens sind die Ausschläge proportional), als Ampèremeter bis 10 Amp. und Voltmeter bis 50 Volt dienen. Preis 90 Mk. Der Apparat wird auch für mehrere Empfindlichkeiten gebaut.

Eine sehr einfache, transportable Type von $19,5 \times 18,5 \times 9,5$ cm Grösse wird für alle möglichen Zwecke gebaut. Es sind darunter Millivoltmeter (Präzisionsinstrumente) mit 1, 5, 10, 100, 150 Ω, mit Empfindlichkeiten von 0,0002 bis 0,01 Volt und Messbereich von 0 bis 1,5 Volt für 150 bis 165 Mk. Ferner Ampèremeter von 0,00005 bis 1 Amp. pro Skalenteil für 125 bis 150 Mk., zu denen Vorschaltwiderstände von den verschiedensten Grössen stets vorrätig sind, so dass man die Messbereiche sehr erweitern kann. Das äussere Aussehen dieses Instrumentes ist demjenigen des weiter unten abgebildeten Ohmmeters gleich. Ganz besonders mag auf ein

1:3
Fig. 219.

einfaches aperiodisches Galvanometer von 6×10^{-6} Amp. Empfindlichkeit (150 Ω) hingewiesen werden, das Fig. 219 darstellt. Die Grösse ist $15,5 \times 10 \times 5,5$ cm, und es kostet nur 50 Mk.

Eine Serie von Hitzdraht-Instrumenten zeichnen sich durch billigen Preis aus. So giebt es Ampèremesser von 0,005 bis 2 Amp. Empfindlichkeit (Messbereich 0 — 0,5 bis 0 — 250 Amp.), zu 100 bis 140 Mk., ferner solche, die zwei oder drei Messbereiche haben, für 175 bis 180 Mk., z. B. eines mit den Messbereichen 0 bis 5, 0 bis 20 und 0 bis 50 und den Empfindlichkeiten 0,05, 0,2, resp. 0,5. Ebenso sind Spannungsmesser gebaut bis zu 260 Volt hinauf und 0,02 Volt Empfindlichkeit herab. Hier bewegen sich die Preise zwischen 110 und 120 Mk., die der Apparate für drei Messbereiche zwischen 150

und 155 Mk., z. B. eines mit den Messbereichen 10 bis 65, 20 bis 130 und 40 bis 260 Volt.

Für Messung sehr kleiner Ströme sind drei Gruppen von Instrumenten vertreten, solche mit Glockenmagneten, mit astatischem Magnetsystem und mit beweglicher Spule, zu welch letzteren das in Fig. 219 abgebildete Instrument auch gehört. Besonders unter den Drehspuleninstrumenten sind einige Instrumente von bemerkenswerter Empfindlichkeit. Alle haben ein sehr kräftiges, gleichförmiges, magnetisches Eigenfeld, und zeigen sehr weitgehende Proportionalität des Ausschlages. Hartmann & Braun haben an diesen Instrumenten wesentliche Verbesserungen neuerdings angebracht. Das Gewicht der Drehspule ist sehr klein, wodurch Schwingungsdauer und Empfindlichkeit verbessert sind. Die Spulen stützen sich entweder mit Spitzen in Edelsteinlagern oder sind an feinen Metalldrähten aufgehängt oder mittels solcher Drähte in horizontaler oder vertikaler Lage aufgespannt. Die Wickelung ist in zwei Abteilungen geteilt, von denen die wirksamere zum Messen dient, die andere, in sich oder in einen geeigneten Widerstand kurz geschlossen, die Dämpfung besorgt. Das Innere ist gut zu übersehen, auch ist leicht zwecks Reparatur anzukommen. Die empfindlichsten Instrumente dieser Art haben natürlich Spiegelablesung. Fig. 220 zeigt ein Instrument dieser Art von 700 Ω Widerstand und einer Empfindlichkeit von 3×10^{-9} bei $^1/_2$ m Skalenabstand.

Es mögen hier einige Instrumente mit Preis genannt werden: Widerstand 40 Ω, Empfindlichkeit bei 1 m Abstand 4×10^{-9}, Preis 215 Mk.; 700 Ω, $1{,}5 \times 10^{-9}$, 225 Mk.; 10000 Ω, $0{,}7 \times 10^{-9}$, 240 Mk.; für ballistische Messung: 700 Ω, 10 Sekunden Schwingungsdauer, 1 Mikro-Coulomb = etwa 200 mm, 240 Mk. Mit Arm und Fernrohr kosten die Apparate 110 Mk. mehr.

1:3

Fig. 220.

An Hilfsvorrichtungen für die Ablesung ist zu nennen ein Fernrohr, welches nach allen Richtungen gedreht und verschoben werden kann, Aufhängevorrichtungen für die Fernrohre (z. B. ein praktischer Wandarm), Ableselaternen, Skalen, eine erschütterungsfreie Aufhängevorrichtung für das ganze Spiegelgalvanometer.

An sonstigen Apparaten ist zu nennen: Ein Kompensationsapparat mit Kurbelschaltung (Ansicht Fig. 221, Schaltungsschema Fig. 222; letzteres ist neuerer Konstruktion, als der in der Fig. 221 abgebildete Apparat). Da die eingehende Beschreibung bereits veröffentlicht ist (Physikalische Zeitschrift **1**, 167), können wir uns

Fig. 221.

Fig. 222.

hier mit einer kurzen Erklärung begnügen. Der Apparat enthält vier Widerstände mit Kurbelschaltung, deren Gesamtbetrag 9999 Ω ist (K_1 bis K_4), und durch einen Schleifdrahtwiderstand K_5 auf 10000 Ω ergänzt wird. Zwei der Kurbelrheostaten zeigen die gewöhnliche Ausführung, die beiden anderen sind so, dass ihre im Kreise angeordneten Widerstände mittels federnder Kontaktstücke stets in zwei getrennte Reihen geschaltet bleiben, die einzeln durch Drehen der Kontaktscheibe variiert werden. Man kann so den zwischen den Abzweigstellen zum kompensierten Kreis liegenden Widerstand durch einfache Kurbelschaltung zwischen 0 und 10000 Ω variieren und seiner Grösse nach direkt ablesen. Das Clarkelement (N) (oder Wheston) ist in den Apparat eingebaut, lässt sich aber herausnehmen. Gegen zu grosse Beanspruchung ist es durch einen 100000 Ω-Widerstand geschützt, der erst ausgeschaltet wird (bei U_1), wenn die zu bestimmende E. M. K. annähernd kompensiert ist. (Mit Clarkelement kostet der Apparat 750 Mk., mit Wheston 780 Mk., der Zusatzwiderstand S kostet 280 Mk.) Das zu untersuchende Element wird an X, das Nullinstrument an G, die Hilfsbatterie (sechs Akkumulatoren) an E und der Hilfswiderstand an S angeschlossen. Zur Messung hoher Spannungen wird der Umschalter H auf N gesetzt, die Hilfsbatterie wird geöffnet, indem U_2 auf I gestellt wird. Die Kurbelrheostaten K_1 bis K_5 werden so gedreht, dass sie zusammen das 100-, resp. 1000 fache der E. M. K. des Normalelementes N in Ω haben, und S so lange gestöpselt, bis das Galvanometer beim Schliessen von U_1 keinen Ausschlag mehr giebt. Dann ist die gesuchte Spannung $= \frac{W}{100}$, resp. $\frac{W}{1000}$, worin $W = 10000 + S$ ist (d. h. gesamter Widerstand der Rheostaten K_1 bis K_5 und des in S gezogenen Widerstands). Um kleine Spannungen zu messen, schaltet man zunächst die Hilfselemente ein, indem man U_2 auf II setzt und kompensiert dieselben durch Stöpselziehen im Rheostaten S. Dann schaltet man das Normalelement aus, indem man H auf X setzt, und kompensiert jetzt die gesuchte Spannung gegen die Hilfsbatterie durch Drehen der Kurbelrheostaten; S bleibt unverändert. Ist das Galvanometer stromlos, so ist $X = \frac{w}{1000}$, worin w der in den Kurbelrheostaten steckende Widerstand ist.

Für Widerstandsmessungen sind eine Reihe von Brückenanordnungen angegeben, sowie ein direkt zeigendes Ohmmeter (Fig. 223). Letzteres ist nach dem Drehspulenprinzip eingerichtet; das bewegliche System hängt in einem konstanten Magnetfeld und besteht aus zwei gekreuzten Spulen zur Messung von $\frac{e}{i}$; der Widerstand (unabhängig von der Messspannung) wird direkt auf der Skala angezeigt. Die Instrumente werden für verschiedene Messbereiche gebaut (0,01 — 1,0, 0,1 — 10 u. s. w. bis 100 — 10000 Ω; durch Umschalten lässt sich bei jedem Instrument der Messbereich um eine Zehnerpotenz verschieben). Preis 250 bis 300 Mk. — Dass ein grosse Anzahl von Rheostaten vorhanden waren, braucht nicht erwähnt zu werden.

Fig. 223.

Interessiert hat mich besonders noch ein Halbring-Elektromagnet, mit dem man enorme Feldstärken erzeugen kann. Fig. 224 zeigt den Aufbau des Apparates. Die beiden Hälften des Halbringmagneten lassen sich nach Lockern der Fussschrauben gegeneinander verdrehen und auch auseinanderziehen. Die kleinen Eisencylinder bei *C* lassen sich herausnehmen, so dass man auch optische Versuche anstellen kann. Eine Type, die grösste, hat 3,3 Ω und 2000 Windungen, und kann 20 Amp. vertragen. Bei diesen 40000 Ampèrewindungen hat das Interferrikum bei 1 mm Länge und 30 mm^2 Querschnitt eine Feldstärke von etwa 38000 c/g/sec. Der Preis ist 1500 Mk.

Fig. 224.

Schliesslich wollen wir noch eine Abbildung wiedergeben von den registrierenden Ampère-, Volt- und Wattmessern, die für die verschiedensten Messbereiche angefertigt werden. Fig. 225 zeigt ein solches Instrument, welches Strom und Spannung gleichzeitig aufzeichnet. Sie werden auch in Wandkästen montiert. Solcher Messinstrumente giebt es zwischen 0 bis 1 und 0 bis 10000 Amp. (405 bis 1100 Mk.), 0 bis 3 und 0 bis 2000 Volt (410 bis 485 Mk.), ferner elektromagnetische (wie dasjenige der Fig. 225) mit den Messbereichen bis 5 u. s. w. und 1000 Amp. und bis 5000 Volt (215 bis 400 Mk.).

Es ist dies natürlich bei weitem nicht alles, was man in der Hartmann & Braunschen Ausstellung vorfindet. Wir können uns aber mit der einfachen Aufzählung einiger weiterer bemerkenswerter Apparate begnügen. Absolute Tangentenbussole nach Kohlrausch, 1 mm Ausschlag bei 1 m Skalenabstand etwa 0,00007 Amp. (340 Mk.); Elektrodynamometer mit direkter Ablesung; Rheostat von $10 \times (1 + 10 + 100 + 1000)\ \Omega$ (200 Mk.); Doppelkurbelrheostaten mit Einrichtung zur Benutzung als Thomsonbrücke; Kurbelrheostaten mit Glimmerwiderständen (dünne, auf Glimmer aufgewickelte Drähte oder Metallbänder); Präzisionsmessbrücke mit 34 Stöpseln und den Widerständen 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 1, 2, 3, 4, 10, 20 u. s. w. . . . . bis 4000, also 11111 Ohm nebst Vorschaltwiderständen von 1, 10, 100, 1000 Ω zu Messungen bis 11000000 Ohm (420 Mk.); transportable Apparate zur Messung von Widerständen (in Kästen); Thomsonsche Doppel-

brücken für kleine Flüssigkeitswiderstände, besonders zur Messung des inneren Widerstandes von Akkumulatoren (290 Mk.); gewöhnliche Mess-

1:5

Fig. 225.

brücken nach Kohlrausch (130 Mk.); transportabler Universalmessapparat mit Messbrücke, Galvanometer, Telephon, drei Trockenelementen, Widerständen u. s. w., in einen tragbaren Kasten zusammengebaut; ein kompendiöser Apparat zur Prüfung von Eisen auf seine magnetischen Eigenschaften, sowie zur Prüfung von Eisenblech; für Akkumulatorenleute sei schliesslich hier noch ein kleiner aperiodischer Akkumulatorenprüfer abgebildet, der nur 25 Mk. kostet (Fig. 226). Aehnliche Instrumente giebt es übrigens, bis zu 120 Volt zeigend, für 28 bis 36 Mk.

Wie oben bereits erwähnt, sind noch einige andere Firmen mit Messinstrumenten vertreten,

2/3 nat. Gr.

Fig. 226.

doch reichen die Ausstellungen alle nicht an Reichhaltigkeit an die Hartmann & Braunsche Ausstellung heran. Im allgemeinen sind es Instrumente für spezielle Zwecke, besonders für Schalttafeln und für starke Ströme, also mehr in das Gebiet der Elektrotechnik gehörend. Leider ist es nicht möglich, die Elektrotechnik hier in vollem Umfange zu berücksichtigen, es wird das Aufgabe eines speziell elektrotechnischen Berichtes sein, den wir besser elektrotechnischen Zeitschriften überlassen. Nur so viel sei gesagt, dass die elektrotechnische Ausstellung, besonders was Maschinen anlangt, wohl das Grossartigste ist, was bisher darin gesehen worden ist.

(Fortsetzung folgt.)

PATENTAUSZÜGE.

Auszüge aus den in dieser Zeitschrift noch nicht besprochenen englischen Patentschriften, welche im Jahre 1901 im Druck erschienen sind.

Adcock, Darstellung von Kupferoxyd aus in der Natur vorkommendem Kupfersulfat oder -karbonat. Nr. 11678 von 1900. Kupfersulfat wird bis zur vollständigen Zersetzung erhitzt.

Wheatley, Darstellung einer Legierung. Nr. 8097 von 1901. Einer Legierung von 66 *Cu* und 50 *Zn* wird beigemischt eine solche aus: 85 *Cu* mit 15 *FeMn*, *FeNi* oder *FeWo*, oder aus: 85 bis 80 *Cu* mit 15 bis 20 *Al*, oder aus: 40 *Cu* mit 50 *Ni* und 10 *Sn*. 1 bis 2% *Wo* in Form eines Phosphides erteilen der Legierung eine goldähnliche Farbe und verhindern das Anlaufen der Oberfläche. Empfohlen wird auch: eine Legierung aus 116 der *CuZn*-Mischung mit 20 der *CuAl*, drei der *CuFeMn* und zwei der *NiSnCu*-Legierung.

Lake (Simonds), Legierung (Nr. 8904 von 1901). Um Manganstahl oder Manganeisenlegierungen von grosser Homogenität, Dichte und Härte zu erhalten, muss man das Ferromangan vor dem Mischen mit dem Eisen schmelzen und wenigstens ½, besser 2½ bis 5 Stunden geschmolzen erhalten. Erst dann giesst man es mit dem bereits geschmolzenen Eisen zusammen, und dann sogleich in Formen. Der Mangangehalt muss mindestens 2%, höchstens 20% betragen, der Kohlenstoffgehalt 0,35 bis 0,95%, und soll vorteilhaft mit dem Mangangehalt steigen. Eisen oder Stahl können ohne Schutzdecke, das Ferromangan muss unter einer solchen von Schlacke und bei niedriger Temperatur geschmolzen werden.

Lake (Soc. Fonderia Milanese d'Acciaio), Verbesserungen bei der Herstellung von Stahl. Nr. 13952 von 1900. Um auch in ganz kleinen Konvertern Stahl darstellen zu können, bläst man mit Sauerstoff angereicherte Luft, eventuell auch reinen Sauerstoff durch das geschmolzene Gusseisen. Der Wind muss gerade unterhalb der Oberfläche des Metallspiegels eintreten. Lässt man ihn am Boden des Konverters ein, so verbrennt leicht zu viel Kohle, und der Sauerstoffverbrauch und entsprechend die Abkühlung wird zu gross. Man kann so Mengen von 50 bis 100 kg eines silicium- und phosphorarmen Gusseisens verarbeiten.

Shearer, Darstellung von Alkalichromaten und Bichromaten. Nr. 14021 von 1900. Man laugt die Schmelze aus Chromerz, Soda und Kalk aus, bis man eine fast gesättigte Lösung von Natriumchromat erhält, die keinen Kalk oder Magnesia enthalten soll, fügt auf 100 CrO_3 25 NH_3 hinzu, erhitzt auf 30 bis 70° C. und presst, vorteilhaft in hintereinander geschalteten Gefässen, Kohlensäure durch die Lösung, bis sich kein Natriumbikarbonat mehr ausscheidet. Die Lösung enthält nach dem Abkühlen und Abfiltrieren vom Bikarbonat Natrium- und Ammoniumchromat, und kann direkt als Beize verwandt oder auf Natriumbichromat durch Kochen und Vertreiben des Ammoniaks verarbeitet werden. Kaliumbichromat kann so dargestellt werden, dass man KCl oder K_2SO_4 zu einer Lösung giebt, die Natrium- und Ammoniumchromat enthält, und in der etwa die Hälfte der Chromsäure an Natrium gebunden ist. Man vertreibt jetzt das Ammoniak durch Erhitzen der Lösung auf über 70° und trennt das Kaliumbichromat vom Chlornatrium und Natriumsulfat durch Krystallisation.

Wheatley (Clyde Chemical Comp. Lim.). Gewinnung von Chromoxyd und löslichen Chromsalzen aus Chromerzen. Nr. 5239 von 1901. Gepulvertes Chromerz wird mit gleichen Teilen Kalk oder Kreide und Wasser, oder einer Lösung von Alkalikarbonat oder -sulfat angemacht, brikettiert und calciniert. Die Briketts werden sodann gemahlen, mit der nötigen Menge Natrium- oder Kaliumsulfat gemischt und auf eine Temperatur erhitzt, die unterhalb des Schmelzpunktes, aber hoch genug liegt, um die Umwandlung in lösliches Chromat herbeizuführen. Dann extrahiert man mit Wasser und verarbeitet das Produkt auf dem gewöhnlichen Wege auf Chromat oder Bichromat. —y.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie (früher Deutsche Elektrochemische Gesellschaft).

Der elektrochemischen Sammlung des Hofmann-Hauses hat zugewandt:

Dr. Kempf in Charlottenburg: Chinon, Bernsteinsäure.

Berlin, im Oktober 1902.

Das Kuratorium der Sammlung.
van't Hoff. Meyerhoffer.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Landtagsabgeordneten Dr. H. T. Böttinger, Elberfeld, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Bunsen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit, und zwar nach dem Auslande unter Kreuzband, nach dem Inlande ohne solches, wie bei Tageszeitungen. Die Nachlieferung fehlender Nummern ist deshalb im Inlande möglichst bald bei der Bestell-Postanstalt nachzusuchen, ebenso ist diese — wie auch die Geschäftsstelle — von Adressenänderungen zu benachrichtigen. Etwaige weitere Mitteilungen über fehlende Hefte, insbesondere vom Auslande, sind an die Geschäftsstelle zu richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 892. Zilkens, cand. chem. Franz, Köln-Ehrenfeld, Everhard-Strasse.

Adressenänderung.

Nr. 733. Zöhls, jetzt: Dr., Magyar-Ovar, Moson megye, Ungarn.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT
FÜR
ELEKTROCHEMIE.

Herausgegeben

von der Deutschen Bunsen Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie (früher Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft)

unter Leitung von

Prof. Dr. R. ABEGG-Breslau.

Verlag von WILHELM KNAPP in Halle a. S.

Nr. 43. 23. Oktober 1902. VIII. Jahrgang.

Die Zeitschrift für Elektrochemie erscheint wöchentlich einmal an jedem Donnerstag im monatlichen Umfang von etwa 8 Bögen. Das Abonnement kostet vierteljährlich Mk. 5,—. Für Mitglieder der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft kostenfrei. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post (Post-Zeitungs-Katalog Nr. 8485), sowie die Verlagsbuchhandlung von Wilhelm Knapp in Halle a. S., Mühlweg 19, entgegen; Inserate werden für die dreigespaltene Petitzeile mit 30 Pfg. berechnet. Bei Wiederholungen tritt Ermässigung ein.

Die Adresse der Redaktion für Manuskripte u. s. w. ist: Professor Dr. R. Abegg, Breslau, Kaiser Wilhelmstrasse 70. Alle **geschäftlichen Zusendungen** werden an Herrn Privatdozent Dr. H. Danneel, Aachen, Theresienstrasse 19, erbeten. Von Originalarbeiten werden, wenn andere Wünsche **auf den Manuskripten** oder **Korrekturbogen** nicht geäussert werden, den Herren Autoren 25 Sonderabdrücke zugestellt.

Inhalt des dreiundvierzigsten Heftes.

Namen- und Sach-Register.

(Fortsetzung umseitig.)

Bei der Redaktion eingegangene Abhandlungen:

Kurt Arndt: Die Gewinnung metallischen Calciums (11. 10.). — F. Escherich und M. Moest: Ueber die elektrolytische Darstellung von tetraalkylierten Diamidobenzhydrolen (27. 9.).

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 43. 23. Oktober 1902. VIII. Jahrgang.

DIE ELEKTROLYSE VON GESCHMOLZENEM ÄTZNATRON UND ÄTZKALI.

Von *M. Le Blanc* und *J. Brode.*

(Physikalisch-chemisches [Elektrochemisches] Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.)

Zweite Mitteilung: Die Elektrolyse von geschmolzenem Aetzkali[1]).

Nach unseren Untersuchungen über die Elektrolyse von geschmolzenem Aetznatron sind wir wohl ohne weiteres berechtigt, anzunehmen, dass die Ionen des geschmolzenen Aetzkalis $K^{\cdot}$ und OH' sind und dass die Wasserstoffentwicklung an der Kathode nur von dem in der Schmelze gelösten Wasser herrühren kann. Wir werden demnach analog wie beim Aetznatron zwei Zersetzungspunkte erwarten dürfen. Von Interesse war es, zuzusehen, ob die zugehörigen Zersetzungspunkte nahe beieinander liegen. Von vornherein war das nicht unbedingt zu erwarten: Denn in geschmolzenem Aetznatron gelöstes Wasser könnte einen erheblich anderen Arbeitsaufwand verlangen, um in Wasserstoff und Sauerstoff übergeführt zu werden, als Wasser, das in Aetzkali gelöst ist, und das Gleiche gilt in noch höherem Maasse für die Ausscheidung von metallischem Natrium und Kalium. Folgende Versuche gaben uns über diese Frage Aufschluss.

I. Zersetzungsspannungen.

Wir massen zunächst die Zersetzungswerte in derselben Weise, wie wir es bei der Natronschmelze gethan hatten. Als Elektroden dienten wiederum Nickeldrähte, die 2 mm stark waren und 2 cm tief eintauchten.

I.

Frisch geschmolzenes Aetzkali. Temperatur 260°.

Volt	Milli-Amp.	Volt	Milli-Amp.
0,6	0	2,1	1150
0,7	0	2,2	1360
0,8	0	2,3	1570
0,9	3	2,4	1730
1,0	10	2,5	1960
1,1	11	2,6	2130
1,2	13	zurückgegangen	
1,3	26 H_2-Entwicklung		

1) Vergleiche erste Mitteilung: Die Elektrolyse von geschmolzenem Aetznatron, diese Zeitschrift **8**, 697, 1902.

Volt	Milli-Amp.	Volt	Milli-Amp.
1,4	82	1,5	280
1,5	210	1,4	150
1,6	330 O_2-Entwicklung	1,3	50
1,7	480	1,2	18
1,8	640	1,1	13
1,9	794	1,0	12
2,0	972		

II.

Frisch geschmolzenes Aetzkali. Temperatur 325°.

Volt	Milli-Amp.	Volt	Milli-Amp.
0,4	0	zurückgegangen	
0,5	0	1,7	668
0,6	3	1,6	512
0,7	4	1,5	363
0,8	4	1,4	210
0,9	6	1,3	100
1,0	7	1,2	20
1,1	8	1,1	9
1,2	16 H_2-Entwicklung	1,0	9
1,3	63		
1,4	160		
1,5	285		
1,6	422		
1,7	595		

Eine Schmelze, die längere Zeit auf nahezu 400° gehalten war, ergab ähnliche Werte.

III.

Eine Schmelze von KOH wurde etwa 6 Stunden auf dunkler Rotglut gehalten. Bei der Elektrolyse zeigte sich an der Kathode bei starkem Stromdurchgang ein Leuchten wie von ausgeschiedenem K, das sich oxydierte. Die Bestimmungen konnten bei 330° nicht ausgeführt werden, da die stark entwässerte Schmelze zu erstarren begann.

Temperatur 390°.

Volt	Milli-Amp.	Volt	Milli-Amp.
0,1	80	2,3	600 (schwankend)
0,2	100	2,2	382
0,3	90	2,1	230

Volt	Milli-Amp.
0,4	80
0,5	80
0,6	70
0,7	70
0,8	65
0,9	65
1,0	75
1,1	90 (schwankend)
1,2	110
1,3	115 (schwankend)
1,4	135
1,5	145
1,6	130—170
1,7	150—180
1,8	180
1,9	195
2,0	200
2,1	285
2,2	450
2,3	648
2,4	894

Volt	Milli-Amp.
2,0	148
1,9	135
1,8	120
1,7	116
1,5	140 (schwankend)

Beim Ausschalten bleibt das Voltmeter kurze Zeit auf 2,1 Volt stehen.

Weder an der Anode noch an der Kathode machte sich Gasentwicklung bemerkbar. Selbst bei 2,4 Volt war höchstens an der Kathode eine schwache Bewegung wahrnehmbar.

Das von uns benutzte Kali hatte offenbar einen ungleich höheren Wassergehalt als das Natron. Während es anfangs schon bei etwa 250^0 zu einer zunächst trüben, bald klar werdenden Flüssigkeit schmolz, verlor es bei höheren Temperaturen bald so viel Wasser, dass es schon bei 350^0 erstarrt war. Der wechselnde Wassergehalt gab sich ausser in dem Schmelzpunkte auch scharf in den Zersetzungswerten zu erkennen. Auffällig ist es, dass stark wasserhaltige Schmelzen (Protokoll I und II) nur den Zersetzungspunkt von 1,2 Volt zeigen, während in den wenig wasserhaltigen Schmelzen (Protokoll III) nur der Wert von 2,1 Volt sich zu erkennen giebt.

Sehr bemerkenswert ist, dass die Zersetzungswerte sehr nahe denen gleich sind, welche wir bei der Natronelektrolyse gefunden haben; dagegen ergeben sich Verschiedenheiten in Bezug auf den Beginn der Gasentwicklung bei der Elektrolyse.

Während in der Natronschmelze der Zersetzungspunkt von 1,3 Volt durch das Auftreten von freiem Wasserstoff und Sauerstoff gekennzeichnet ist, setzt in der Kalischmelze nur die Wasserstoffentwicklung am Zersetzungspunkte selbst ein, während ein Auftreten freien Sauerstoffes erst bei höherer Spannung und grösserer Stromdichte zu bemerken ist. Bemerkenswert ist, dass je nachdem man die Elektrode tief oder nur mit der Spitze eintaucht, die Sauerstoffentwicklung später oder früher eintritt, und dass der Punkt, an dem die Sauerstoffentwicklung sichtbar wird, durch keine Unstetigkeit in den Stromdurchgangskurven charakterisiert ist. Wir sind daher der Meinung, und eine Begründung hierfür werden wir noch später erbringen, dass schon bei 1,2 Volt auch Sauerstoff primär entwickelt werden kann, jedoch ein Auftreten des freien Gases noch nicht bemerkbar ist, weil es sofort von der Schmelze unter Superoxydbildung aufgenommen wird.

II. Quantitative Messungen des an den Elektroden ausgeschiedenen Sauerstoffs und Wasserstoffs.

Die Messungen wurden in derselben Weise wie beim Aetznatron ausgeführt. Vorher stellten wir jedoch noch einige Versuche an, um uns über den kathodischen, bezw. anodischen Angriff von Nickel in Aetzkalischmelzen zu orientieren.

Wir benutzten zuerst als Kathode ein Nickelblech von 5,5 qcm einseitiger Oberfläche, als Anode ein solches von 10 qcm und elektrolysierten frische, wasserhaltige Schmelze bei etwa 400^0 40 Minuten lang mit 1,7 Amp. und 1,7 Volt Klemmenspannung. Die Kathode zeigte danach eine Zunahme von 2,5 mg, die Anode eine Abnahme von 5,5 mg.

Bei einem zweiten Versuche unter gleichen Bedingungen bei 2,3 Volt und 4,2 bis 4,5 Amp. zeigte die Kathode nach 1 Stunde eine Abnahme von 0,5 mg, die Anode eine solche von 3,5 mg.

Ein Angriff war also unter diesen Bedingungen praktisch nicht zu konstatieren; hingegen wurde er merkbar, als mit zwei Nickelelektroden von 1 mm Dicke, die etwa 2 cm in die Schmelze tauchten, die Elektrolyse 4 Stunden lang bei 3,5 Amp. und 3 bis 4 Volt Klemmenspannung geführt wurde. Temperatur 340^0. Die Kathode zeigte eine Abnahme von 75 mg und war insbesondere an der Berührungsstelle von Schmelze und Luft stark angegriffen. Die Anode wies ein Mindergewicht von 18 mg auf.

Bei einem weiteren Versuche, der bei 4 Amp. und 3,5 Volt 2 Stunden lang dauerte, zeigte die Kathode eine Abnahme von 67 mg.

Im Gegensatz zur Aetznatronschmelze wird also in Kalischmelze insbesondere die Kathode, wenn mit hoher Stromdichte elektrolysiert wird, merkbar angegriffen. Es hängt dies augenscheinlich mit der unter diesen Umständen möglichen Ausscheidung von Kalium zusammen, das, vielleicht unter Bildung einer Legierung, die Nickelelektrode allmählich zerstört. Immerhin ist auch für unsere mit hoher Spannung ausgeführten quantitativen Messungen dieser Angriff zu vernachlässigen; beim dritten Versuch hatten wir an der Anode pro Ampèrestunde einen Nickelverlust von etwa 1 mg, während nach dem Faradayschen Gesetz in einer Ampèrestunde 1,095 g aufgelöst werden sollten. Ebenso ist, inbesondere nach den Versuchen von Coehn[1]), kaum zu befürchten, dass eine Legierungsbildung an der Kathode eine wesentliche (mehr als 0,1 Volt) Erniedrigung des zweiten Zersetzungspunktes bewirkt haben könnte.

IV.

Elektrolysiert wurde eine frische Schmelze von wasserhaltigem Aetzkali bei einer Temperatur von etwa 260°. Die Versuche wurden in der angeführten Reihenfolge hintereinander in derselben Schmelze und bei der gleichen Temperatur ausgeführt.

1. 0,6 Amp. und 1,9 Volt. Gefunden 50,2 + 4,0 = 54,2 ccm Wasserstoff, anstatt der berechneten 58,2 ccm. Sauerstoff trat nicht auf.

2. 0,6 Amp. und 1,9 Volt. Gefunden 49,1 + 4,5 = 53,6 ccm Wasserstoff, statt 57,3 ccm. Sauerstoff trat nicht auf.

3. 1,2 Amp. und 2,5 Volt. Gefunden 54,2 + 1,8 = 56,0 ccm Wasserstoff, statt 60,2 ccm. Sauerstoff trat nicht auf.

4. 4,5 Amp. und 4,8 Volt. Gefunden 54,4 + 0,5 = 54,9 ccm Wasserstoff, statt 57,8 ccm und 19,4 ccm Sauerstoff, statt 28,9 ccm.

5. 3,5 Amp. und 4,3 Volt. Gefunden 55,8 + 0,8 = 56,6 ccm Wasserstoff, statt 59,6 ccm und 19,0 ccm Sauerstoff, statt 29,8. An der Sauerstoffelektrode wurde nach Schluss der Elektrolyse ein längere Zeit anhaltender Rückgang des Volums bemerkt, der anfangs ziemlich stark war, so verschwanden in 5 Minuten etwa 4 ccm.

Eine nachträgliche Wasserstoffentwicklung an der Kathode war niemals zu bemerken.

Die Resultate unterscheiden sich in mancher Beziehung von den beim Aetznatron erhaltenen, und stimmen anderseits mit denen überein, die wir bei der Bestimmung der Zersetzungspunkte bekommen haben.

In Bezug auf die Wasserstoffbestimmung fällt auf, dass sie niemals quantitativ ist; das deutet auf das Vorhandensein von Superoxyd, das depolarisierend wirkt. Umgekehrt deutet auf die leichtere Entstehung des Superoxyds die geringe Menge Anodensauerstoff, die wir in der Kalischmelze gegenüber der Natronschmelze konstatieren konnten, sowie besonders die nach Schluss der Elektrolyse bei Versuch 5 erfolgte Absorption von Sauerstoff durch die Schmelze. Eine solche Absorption[1]) haben wir bei der Natronschmelze niemals bemerkt, mit Ausnahme eines besonderen Falles (S. 721).

Eine Nachentwicklung von Wasserstoff trat auch bei hohen Spannungen nicht ein; es war dies zu erwarten, denn bei Bestimmung der Zersetzungspunkte liess sich ja bei wasserhaltiger Schmelze der zweite Zersetzungspunkt gar nicht auffinden, während er beim Aetznatron stets deutlich war. Der Wassergehalt war eben so gross, dass kein oder nur wenig metallisches Kalium ausgeschieden wurde.

III. Vergleich von Aetznatron- und Aetzkalischmelzen.

Vorstehende Versuche weisen schon mit grosser Deutlichkeit darauf hin, dass geschmolzenes Aetzkali ein besserer Sauerstoffüberträger ist als geschmolzenes Aetznatron, wenn auch die Versuche unter nicht völlig vergleichbaren Umständen ausgeführt worden waren. Um noch diesem Mangel abzuhelfen, wurden Aetznatron und Aetzkali je in einem kleinen Nickeltiegel in einem und demselben Salpeterbade geschmolzen, und es wurde unter Verwendung der gleichen Elektroden nach bestimmten Zeiten geprüft,

1) Zeitschrift für physikal. Chemie **38**, 616 (1901).

1) Diese Beobachtung bildet eine Stütze für die vorhin angenommene sekundäre Bildung von Superoxyd durch anodisch entwickelten Sauerstoff.

welche Strommengen schon unterhalb des Zersetzungspunktes, also ohne Knallgasentwicklung, die Elektrolyten passieren konnten. Die Ablesungen wurden etwa 1 Minute nach der Einstellung gemacht. Es wurde gefunden:

V.

Das Salpeterbad zeigte die Temperatur 420°. Die Schmelzen hatten etwa $1\frac{1}{4}$ Stunden darin gestanden.

Volt	Aetznaton Milli-Amp.	Aetzkali Milli-Amp.
0,2	2	14
0,4	2	18
1,0	8 (von 15 gefallen)	36 (von 71 gefallen)
1,4	20 (von 100 gefallen)	135 (ohne Schwanken)

Ein zweiter Versuch nach 6 Stunden bei 430° ergab:

Volt	Aetznatron Milli-Amp.	Aetzkali Milli-Amp.
0,2	5	115 (ohne Schwanken)
0,4	8	128 (geringes Schwanken)
1,0	12 (zuerst Stromstoss)	130 (längere Zeit gewartet, ohne dass der Strom schwächer wurde.)

Die Versuche zeigen anschaulich, dass geschmolzenes Aetzkali an der Luft mit der Zeit immer mehr die Fähigkeit erhält, schon bei geringer E. K. erhebliche Ströme passieren zu lassen, während dies bei Aetznatron nicht der Fall ist. Aetzalischmelze, die längere Zeit an der Luft gestanden hat, verhält sich ganz wie eine Aetznatronschmelze, die mit reichlichen Mengen Superoxyd versetzt ist.

Aus diesem Vergleich der Aetznatron- und Aetzkalischmelzen kommt man zu dem Schluss, dass eine Aetzkalischmelze auf einen in ihr gelösten oder suspendierten oxydabeln Körper sehr viel schneller einwirken wird als eine Aetznatronschmelze. Aetzkalischmelze muss demnach ein viel besserer Sauerstoffüberträger sein, als Aetznatronschmelze; die Oxydation findet — darauf deuten alle vorhin angegebenen Versuche — in der Weise statt, dass der Luftsauerstoff mit der Schmelze zuerst Superoxyd bildet und dieses dann seinen Sauerstoff weiter giebt. Da diese letzte Reaktion zweifellos sehr rasch vor sich geht, worauf die stark depolarisierende Wirkung des Superoxydes bei der Elektrolyse hinweist, so wird die Schnelligkeit, mit der eine Schmelze oxydierend wirkt, wesentlich davon abhängen, wie schnell sich das verbrauchte Superoxyd wieder regenieren kann[1]).

In der organischen Chemie, und auch in der Technik, werden Alkalischmelzen häufig gemacht. Nach dem Vorangegangenen wäre man eigentlich zu glauben versucht, dass Aetzkalischmelzen stets stärker oxydierend wirken, als Aetznatronschmelzen; doch scheint dies nach den Litteraturangaben keineswegs der Fall zu sein. So liefert nach Degener[2]) ein Mol benzolsulfosaures Kalium beim Verschmelzen mit 6 Mol *KOH* bei 252° nahezu quantitativ Phenol, während bei Anwendung von Aetznatron bei ziemlich hoher Temperatur das Phenol unter Wasserstoffentwicklung weiter oxydiert wird. Leider sind die Versuchsbedingungen nicht die gleichen bei den Versuchen gewesen. Anderseits scheint beim Verschmelzen mit Benzoltrisulfosäure das Aetzkali wieder energischer als das Aetznatron zu wirken; denn letzteres giebt bis zu 30% der theoretischen Menge Trioxybenzol, während bei ersterem die Einführung der dritten Oxygruppe nicht zu erzwingen ist, sondern die Substanz vollständig verbrannt wird.

Diese bisher ganz unübersichtlichen Verhältnisse werden erklärlich, wenn man bedenkt, dass die Wirkungen der Aetzalkalischmelzen komplizierter Natur sind; sie beruhen eben nicht nur in der Uebertragung des Luftsauerstoffes auf die zu oxydierende Substanz; im Gegenteil, dieser Vorgang erscheint oft nebensächlich. Von grosser Bedeutung für ihre Wirksamkeit ist sicherlich vielfach der Umstand, dass sie einen erheblichen Wassergehalt haben, worauf wir schon früher aufmerksam gemacht haben. Viele Reaktionen, wie die Oxydierung des Phenols (s. o.), verlaufen unter Wasserstoffentwicklung; es ist dies wohl so zu deuten, dass das Phenol als Reduktionsmittel auf das im Aetznatron enthaltene Wasser wirkt und den Wasserstoff dabei in Freiheit setzt. Leichter noch kann man die

1) Erwähnt sei, dass auch Berthelot die Aufnahme von gasförmigem Sauerstoff durch geschmolzenes Aetzkali experimentell nachgewiesen hat. Er bringt die katalytische Wirkung auf Knallgas mit dieser Absorption in Zusammenhang. (Compt. rend. **125**, 279.)

2) Wir entnehmen diese Beispiele einer Zusammenstellung in Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden, Spezieller Teil, S. 265 u. s. w.; dort findet man auch die Litteraturnachweise.

Oxydierung durch Zusatz eines Oxydationsmittels, z. B. von Kaliumchlorat, bewirken, was sich namentlich dann empfiehlt, wenn der sich entwickelnde Wasserstoff eine schädliche Reduktionswirkung auszuüben vermag. Aus Anthrachinonmonosulfosäure bekommt man auf diese Weise fast quantitativ Alizarin. In diesem Fall wird also die Sulfosäure entweder direkt durch das Chlorat oxydiert, oder der sich entwickelnde Wasserstoff wird durch das Chlorat vernichtet, ehe er schädlich wirken kann.

In solchen Fällen, und auch in Fällen, wo es sich vorzugsweise um umlagernde Wirkungen der Schmelzen handelt, kommt also, wie gesagt, die Wirkung des Luftsauerstoffes nur nebenher zur Geltung, und die grössere Fähigkeit der Sauerstoffübertragung seitens der Kalischmelze kann aus diesem Grunde gar nicht in die Erscheinung treten. Und es dürfte wohl im allgemeinen diese letztgenannte Fähigkeit der Schmelzen nur selten allein oder vorwiegend zu beachten sein. Einen verhältnismässig einfachen Fall bieten vielleicht die Schmelzen mit Braunstein bei der Manganatdarstellung. Hierbei spielt die Aufnahme des Luftsauerstoffes die Hauptrolle, und der Prozess geht, soviel uns bekannt ist, um so besser, je höher der Partialdruck des Sauerstoffes ist. Vollzieht sich der Oxydationsprozess durch Vermittlung des Alkalis, indem sich Hyperoxyd bildet, so müsste man bei Kali bessere Resultate als bei Natron erwarten. Doch scheint es a priori auch sehr wohl denkbar, dass der Braunstein direkt den Luftsauerstoff aufnimmt. Es wäre von Interesse, nähere Untersuchungen über diesen Gegenstand anzustellen.

IV. Gewinnung von metallischem Kalium aus geschmolzenem Kali.

Schon aus Davys Untersuchungen ist es bekannt, dass man aus geschmolzenem Aetzkali metallisches Kalium gewinnen kann. Davy sagt darüber[1]): „Ich habe diese Substanz auch aus Kali, das im Schmelzen durch Hitze begriffen ist, dargestellt, nämlich in Glasröhren mit eingeschmolzenen Platindrähten, die mit Quecksilber gesperrt waren, und in welchen, während die Elektrizität hindurch wirkte, das Kali mittels einer Lampe geschmolzen wurde. Dieses Verfahren liess sich aber nicht lange fortsetzen, da das Glas durch die Einwirkung des Kali bald aufgelöst wurde . . ." Bei diesen Versuchen war, wie es scheint, die Luft abgeschlossen.

1) Ostwalds Klassiker Nr. 45, S. 54.

Nach der Castnerschen Patentschrift (l. c.) soll nun aber das Kalium, analog dem Natrium, in einem offenen Behälter aus Aetzkali herstellbar sein, wenn das Kali während der Elektrolyse nur wenig über seinem Schmelzpunkt gehalten wird; denn Castner redet bei der Beschreibung seines Verfahrens ganz allgemein von Alkalischmelzen, und hat sich dieses zur Gewinnung jedes Alkalimetalles — das Kalium nennt er speziell — patentieren lassen. Entsprechende Angaben sind auch in die Lehr- und Handbücher übergegangen (siehe z. B.: Dammer II, 2, S. 4). Wir versuchten auf diese Weise metallisches Kalium zu gewinnen, fanden aber, dass der Vorgang hier ganz anders verläuft als beim Natrium. Letzteres ist leicht zu gewinnen, man braucht nur die Temperatur der Schmelze niedrig zu halten, dann sieht man beim Eintauchen beider Elektroden in eine Schmelze nach Stromschluss an der Kathode bald kleine, weisse Kügelchen auftreten, die sich nur oberflächlich oxydieren und sich leicht von der Schmelze abschöpfen und sammeln lassen. Aus geschmolzenem Aetzkali konnten wir jedoch auf diese Weise trotz vieler Mühe keine Spur metallischen Kaliums sammeln. Wohl sahen wir an der Elektrode von Zeit zu Zeit ein silberhelles Leuchten, ohne Zweifel durch Kalium verursacht, doch verschwand dies sofort wieder. Auch bei Kali, das wir allmählich erstarren liessen, konnten wir kein besseres Resultat erzielen. Bemerkt sei, dass zu diesen Versuchen natürlich nicht stark wasserhaltiges Kali benutzt wurde, sondern Kali, das durch Erhitzen auf hohe Temperatur seinen Wassergehalt auf ein Minimum verringert hatte. Der Hauptgrund für das Misslingen der Versuche scheint die ausserordentlich schnelle Oxydierbarkeit des Kaliums bei dieser hohen Temperatur zu sein, und nicht etwa seine zu grosse Löslichkeit in der Schmelze, denn sonst hätte Davy kein Kalium erhalten können, auch liesse sich dann erwarten, dass, analog wie beim Natrium, nahe beim Schmelzpunkt das metallische Kalium

fassbar sein müsste. Verhütet man die Oxydation, indem man z. B. festes Aetzkali unter Paraffinöl elektrolysiert, so lassen sich, wovon wir uns durch eigene Versuche überzeugt haben, leicht grössere Kaliumkügelchen erhalten.

Castner hat seine Versuche offenbar nur mit Natron-, jedenfalls nicht mit Kalischmelzen angestellt; wir halten nach unseren Erfahrungen für ausgeschlossen, dass Kalium aus reinem, geschmolzenem Kali nach dem Castnerschen Verfahren industriell hergestellt werden kann[1]).

Ende August 1902.

1) Dasselbe gilt für das Patent Rathenau-Suter (l. c.).

(Eingegangen: 31. August.)

ELEKTROCHEMIE UND VERWANDTE GEBIETE AUF DER INDUSTRIE- UND GEWERBE-AUSSTELLUNG IN DÜSSELDORF IM JAHRE 1902. I. TEIL.

Von *H. Danneel.*

(Fortsetzung.)

Für Chemiker, Elektrochemiker und Metallurgen gleich wichtig sind die von Heraeus ausgestellten, elektrisch geheizten Laboratoriumsöfen. Seit der Würzburger Versammlung, auf welcher Herr Haagn über diese Oefen vortrug (siehe S. 509) sind noch einige Spezialtypen angefertigt worden. Die mannigfachen Vorzüge, die diese Oefen vor anderen Erhitzungsarten aufweisen, dürften wohl zu einer sehr schnellen Einführung in wissenschaftliche Laboratorien, vielleicht auch in die Technik beitragen. Die Vorzüge lassen sich etwa folgendermaassen zusammenfassen[1]):

Fig. 227.

Fig. 228.

Die Oefen lassen sich durch Variierung des Vorschaltwiderstandes auf jeden gewünschten Temperaturgrad bringen. Ohne jede Einschränkung können sie bis zu Temperaturen von etwa 1500° C. benutzt werden, mit Vorsicht eventuell auch bis etwa 1700° C. Jede gewünschte Temperatur lässt sich beliebig lange erhalten. Die Temperatur lässt sich in einfacher Weise mit Hilfe des Holborn & Wienschen Pyrometers genau messen. Je nach der Form und Dimension der Oefen sind längere oder kürzere Teile in dem Rohrinnern so gleichmässig heiss, dass die Temperaturunterschiede in demselben nur wenige Grade betragen. Man kann in diesen Oefen mit Leichtigkeit die Luft durch ein anderes Gas ersetzen, also beispielsweise Reaktionen im Stickstoff- und Wasserstoffstrom ausführen. Wenn man keine direkte Messung der Temperatur vornehmen will, kann man die letztere stets annähernd aus der Veränderung des Widerstandes der Heizspirale berechnen, da, wie eingangs erwähnt, die so berechnete Temperatur der Heizspirale nicht wesentlich von der Innentemperatur des Ofens verschieden ist. Vor allem aber ist die grosse Reinlichkeit, mit der die Oefen zu arbeiten gestatten und das Fehlen der so oft störenden Verbrennungsgase hervorzuheben.

1) Vergl. Heraeus, diese Zeitschrift 8, 201.

Es dürften unseren Lesern, besonders denjenigen, die nicht in Würzburg waren, einige

Fig. 229.

Abbildungen der Platinspiralöfen willkommen sein, die Beschreibungen dazu befinden sich in oben erwähntem Vortrage von Haagn.

Zu Fig. 227 und 228, die einen für Schmelzpunktsbestimmungen besonders geeigneten Ofen darstellen, ist folgendes zu bemerken. Der von der Platinspirale umschlossene Ofenraum misst 50 mm im Durchmesser und ist 110 mm hoch. Er dient zum Einstellen von Tiegeln u. s. w. Wegen der ungünstigen Lage sind nicht mehr als 1250^0 zu erreichen. Fig. 228 ist ein Vertikalschnitt. Der Ofen lässt sich überhaupt wohl nicht für höhere Temperaturen anfertigen, jedenfalls nicht für so hohe Temperaturen, wie die Horizontalöfen. Diese geringere Leistung ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass die Luft in dem Vertikalofen lebhaft cirkuliert und so eine nicht unerhebliche Abkühlung verursacht, so dass bei diesen Oefen die Temperaturdifferenz zwischen Heizspirale und Ofenraum 150^0 und mehr beträgt, während sie bei den Horizontalöfen 30 und 40^0 kaum übersteigen dürfte. Die Horizontalöfen, deren wir einige in Fig. 229 bis 231 abgebildet sehen, und von denen wir in Fig. 232 eine drehbare Type sehen, sind in letzter Zeit sehr stark vergrössert worden; es sind schon Oefen mit 20 cm lichter Rohrweite gebaut und in Betrieb genommen worden, so dass sie auch zu grösseren Versuchen im Laboratorium geeignet sind. Von den Spezialtypen ist ein Verbrennungsofen für Elementaranalyse zu nennen (Fig. 231), bei dem nicht, wie bei dem von Haagn beschriebenen Exemplar, die Verbrennungsröhre direkt mit Platin umwickelt ist, sondern in dessen Erhitzungsrohr die eigentliche Verbrennungsröhre eingelegt wird. Der Rohrdurchmesser ist 3 cm. Des weiteren wird ein Spezialofen gebaut zur Ausführung von Reaktionen im Ofen unter Zuleitung beliebiger Gase. Fig. 230 zeigt die Konstruktion. An einer Seite ist der Ofen durch ein Glimmerblättchen ge-

Fig. 230.

schlossen, so dass man die Vorgänge im Ofen während der Operation durch ein Fernrohr beobachten kann. — Ich möchte den Bericht der Heraeusschen Ofenausstellung nicht schliessen, ohne der Firma meinen Dank für das liebenswürdige Entgegenkommen, besonders für die leihweise Lieferung von Clichés auszudrücken.

Wir haben nun noch einige Ausstellungen von Laboratoriumsapparaten zu erwähnen, deren eingehende Beschreibung uns hier zu weit führen würde. Durch überaus grosse Mannigfaltigkeit an den schwierigsten Glasapparaten und Analysenanlagen komplizierterer Art (wie Kohlenstoffbestimmung u. s. w.) fällt die Ausstellung der Glasbläserei von Stroehlein-Düsseldorf auf. Einer, der sich selbst mit einfachen Glasbläsereiarbeiten befasst hat, wird erstaunt sein über die Sicherheit, Ruhe und Geduld, mit der die Anfertiger der ausgestellten Sachen ausgestattet sein müssen. Aehnliches ist von der Glasbläserei-Ausstellung der Firma C. Gerhardt in Bonn zu sagen. Auch Müller-Essen hat eine interessante Ausstellung über Glasbläserei geliefert.

Fig. 231.

Gebrüder Bosch-Jungingen in Hohenzollern haben eine Kollektion chemischer Wagen ausgestellt. Auffallend sind die kurzen Wagebalken bei einigen Präzisionswagen, auch ist dem Ref. die Einrichtung unbekannt gewesen, dass eine sehr feine Reitereinrichtung auf einigen Wagebalken angebracht ist, die durch eine Vergrösserungsvorrichtung abgelesen werden kann.

Projektionsapparate stellten Leitz-Wetzlar, Liesegang-Düsseldorf und Seibert-Wetzlar aus.

Im Anschluss an das Kapitel „Apparate“ möchte ich auf einige Maschinen aufmerksam machen, die ganz besonders für den Laboratoriumsgebrauch in Betracht kommen. Absehen muss ich natürlich von elektrischen Maschinen, schon deshalb, weil der Raum es mir verbietet, vor allem aber, weil in den dem Elektrochemiker leichter zugänglichen elektrotechnischen Zeitschriften eingehende Berichte erschienen sind oder erscheinen werden. Weniger leicht aber dürften dem Elektrochemiker Beschreibungen über die für Laboratorium und kleinere oder grössere Betriebe so überaus bequemen und praktischen Gas-Kraftanlagen und Gas-Kraftmaschinen zugänglich sein, und unseren Lesern deshalb ein kurzes Eingehen auf dieselben nicht unerwünscht sein.

Fig. 232.

Gas-Kraftmaschinen, wie Gichtgas-, Leuchtgas- und Generatorgas-Motoren, sind von einer ganzen Anzahl von Firmen ausgestellt worden, keine derselben kommt aber wohl mit ihrer Ausstellung der Gasmotoren-Fabrik Deutz (vorm. Otto) annähernd gleich, die wohl auch die

weltbekannteste aller Gasmotoren-Fabriken ist. Die Firma hat eine grosse Reihe von Gasmotoren ausgestellt, darunter die erste von Otto gebaute Maschine. Von Eisenhüttenleuten dürfte wohl dem grossen, 1200pferdigen Hochofen-Gasmotor am meisten Interesse entgegengebracht worden sein, der mit einer Gebläsemaschine der Gute-Hoffnungshütte direkt gekuppelt war. Die Bedeutung der Einführung der Gichtgas-Motoren in die Eisenindustrie geht am besten aus den folgenden Zahlen hervor. Rechnet man die Eisenproduktion Deutschlands zu 7500000 Tonnen Eisen, so würde sich eine Ersparnis von 43,8 Millionen Mark ergeben, wenn man Gichtgas-Motoren statt der jetzt gebräuchlichen Dampfanlagen benutzt, die Hochofengase zu 28,1 PS.-Stunden pro Tonne Eisen gerechnet. Interessant ist, dass die neueren Anlagen grosser Städte fast alle mit Grossgasmotoren versehen sind, sowohl die neueren Licht-, wie die Strassenbahn- und Wasserwerk-Centralen.

Für kleinere Betriebe, besonders für Laboratorien, die ihre eigene Krafterzeugungsanlage haben wollen, dürfte das Generatorgas das bei weitem bequemste und billigste Gas zum Antrieb von Motoren sein. Generatorgas-Anlagen sind wahrscheinlich manchem unserer Leser bekannt, doch dürfte es für viele der Leser wünschenswert sein, Skizzen davon zu sehen und von den neuesten Fortschritten zu hören.

Fig. 233 zeigt schematisch eine Anlage. In dem Dampfkessel wird Wasserdampf erzeugt, der in einer Ueberhitzungsschlange auf 300° erwärmt wird. Der Dampf (er steht unter 6 Atmosphären Druck) reisst bei seinem Einströmen in den Generator Luft mit, die zu Kohlenoxyd verbrennt und durch ihre Verbrennung gleichzeitig den Wasserdampf zersetzt. Die mitgerissene Luft wird durch eine in dieser Skizze nicht aufgenommene Vorrichtung durch die aus dem Generator abziehenden Gase vorgewärmt. Das Generatorgas strömt aus dem Generator durch eine Wasservorlage, dann zwecks Reinigung durch einen Scrubber (Turm, mit wasserüberspültem Koks gefüllt) und von da durch den Wascher zum Gasbehälter. Oft kommt man ohne Scrubber aus. Die Zusammensetzung von aus Anthracit gewonnenem Generatorgas ist im Mittel 23% CO, 17% H, 2% CH_4, 6% CO_2 und 52% N mit einem Verbrennungswert von 1300 Kalorien pro Kubikmeter, also halb so grossem Heizwert als Wassergas, ein Viertel als Leuchtgas. Die Wärmeverluste durch Ausstrahlung u. s. w. betragen 25%, so dass sich 75% des Heizwertes der Kohle in den Gasen wiederfinden, wovon 25%, also 18 bis 19% des gesamten Heizwertes der Kohle, von dem Gasmotor in Kraft umgesetzt werden. Es giebt nämlich 1 kg Anthracit von 8000 Kalorien etwa 4,5 cbm Generatorgas = 6000 Kalorien, wovon der Motor pro effektive Pferdekraftstunde

Fig. 233.

2 cbm = 2600 Kalorien, entsprechend einem Aufwand von 0,45 kg Kohle, verbraucht.

Eine in neuester Zeit erdachte, kompendiöse und praktische Einrichtung haben die Saug-Generatorgasanlagen, bei denen die Saugwirkung des Gasmotors selbst benutzt wird, um Luft und Dampf durch den Generator zu jagen und dadurch Gas zu bilden. Eine solche Generatorgas-Anlage ist in Fig. 234 dargestellt. Der (links stehende) Generator ist durch sein oben abzweigendes Abgangsrohr mit dem Scrubber verbunden, welcher wiederum unter Zwischenschaltung eines kleinen Gastopfes an den Motor angeschlossen ist. Ueber dem Generator befindet sich ein Fülltrichter zur Aufnahme eines Brennstoffvorrates und eine diesen umschliessende mit Wasser gefüllte Verdampfungsschale, welche durch die strahlende Wärme der glühenden Kohle und die Hitze der abziehenden Gase geheizt wird. Die Schale ist auf der einen Seite nach der Atmosphäre hin offen, auf der anderen Seite steht sie durch eine Rohrleitung mit dem Aschekasten des Generators in Verbindung.

Das Feuer wird in dem Generator durch einen Ventilator in Gang gesetzt, was $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde in Anspruch nimmt; nachdem Scrubber und Vorlagen mit Generatorgas gefüllt sind, wird der Gasmotor angeschlossen und in Gang gesetzt, bei kleineren Motoren durch Anlasskurbeln, bei mittleren (20 bis 120 PS.) durch ein Gemenge von Benzindampf und Luft, durch eine Handpumpe eingeblasen, welches durch einmalige Explosion dem Schwungrad einen Impuls zu mehreren Umdrehungen erteilt; bei grossen Motoren benutzt man vorher aufgespeicherte Druckluft. Ist der Motor im Gange, so saugt er Luft über die Wasserfläche, wo sie sich mit Wasserdampf bereichert, in den Generator und das Generatorgas in sich hinein. Ueberproduktion ist dadurch ausgeschlossen und eine ständige Ueberwachung, abgesehen von fünf- bis sechsstündlichem Kohlenachschütten, unnötig. Will man das Anheizen vermeiden, so lässt man den Generator langsam in den Pausen weiterbrennen, indem man ihn mit einem schwach ziehenden Schornstein verbindet.

Fig. 234.

Die Vorteile der Generatorgas-Anlagen bestehen ausser der Vermeidung einer Dampfkessel-Anlage und der störenden Rauchgase, der Unnötigkeit einer Konzession und der Möglichkeit, eine grössere Decentralisierung vorzunehmen und Kraftübertragung zu vermeiden, in den geringen Betriebskosten, die besonders bei kleinerem Kraftbedarf sehr ins Auge fallen. Folgende Zahlen lassen das am besten übersehen; die Kosten pro Pferdekraftstunde sind je nach Kohlen- oder Elektrizitäts-Preis verschieden; in der Tabelle ist der Mittelwert der Preise in Cassel, Dresden, Hamburg, Breslau und Berlin genommen; die Verzinsung des Anlagekapitals ist mitgerechnet.

		Anlage-kosten Mk.	Betriebs-kosten pro eff. Pferde-kraftstunde Pfg.
6 eff. PS.	Saug-Generator-gasanlage	5100,	6,4,
6 „ „	Elektromotor	1350,	19,0,
50 „ „	Saug-Generator-gasanlage	19740,	3,7,
50 „ „	Compound-Dampf-lokomobile	22890,	4,9,
100 „ „	Saug-Generator-gasanlage	35050,	3,46,
100 „ „	Compound-Dampf-maschine	42450,	4,32,
400 „ „	Generatorgas-Motorenanlage	111800,	2,58,
400 „ „	Dreifach-Expan-sions-Dampfanlage	113250,	2,87.

Diese Zahlen werden durch die grossen Anlagen in Wasser- und Elektrizitätswerken vollkommen bestätigt. Die Wasserwerke in Menden, Lehe, Lippstadt, Sangerhausen hatten mit 20 bis 40pferdigen Generatorgas-Motoren eine durchschnittliche Leistung von 369000 m/kg pro 1 kg Anthracit, oder, wenn man den Abbrand über Nacht einrechnet, 320000 m/kg, während man bei Dampf-Pumpwerken für 1 kg gute Kesselkohle 150000 bis 180000 m/kg, je nach der Grösse der Anlage, rechnet. Die Strassenbahn Zürich - Oerlikon - Seebach, welche mit zwei 100pferdigen und einem 125pferdigen Generatorgas-Motor arbeitet, weist eine Nutzleistung von 1070 Wattstunden pro Kilogramm Anthracit auf. Im 1200pferdigen Elektrizitätswerk Basel, das mit schlackenreichem Koks arbeitet, erreicht man mit 1 kg dieses Brennstoffes 780 Wattstunden. Demgegenüber kommt man auch bei grösseren Dampf-Elektrizitätswerken bis zu 3000 PS. mit 1 kg Kohle nicht viel über 550 Kilowatt. Selbst die am günstigsten arbeitende Hamburger Centrale mit 10000 PS. kommt mit bester Cardiff-Kohle nicht über 730 Wattstunden pro Kilogramm Kohle. Dass der Leuchtgas-Gasmotor, der unter günstigsten Bedingungen nur bis zu 50 PS. der Dampfanlage Konkurrenz macht, viel teurer arbeitet als der Generatorgas-Motor, ist hiernach evident.

Weite Gebiete stehen dem Gasmotor noch offen durch eine vorteilhafte Umsetzung der zahlreich in Deutschland und Oesterreich verteilten Braunkohlen in ein zum Motorenbetriebe geeignetes Generatorgas, welche der Gasmotoren-Fabrik Deutz nach jahrelangen Versuchen vor kurzem in befriedigender Weise gelungen ist. Die zu überwindenden Schwierigkeiten lagen in der richtigen Ausbildung der Schachtform des Generators, des Rostes und der Entfernung der grossen Wassermassen der Braunkohle ohne zu grosse Wärmeverluste. Die Versuchsanlage in Deutz, bestehend aus Generator, den nötigen Reinigungsapparaten und dem Gasmotor, leistet insgesamt 70 PS.; der Wind wird durch ein Kapselgebläse in den Generator eingeführt; eine Anfeuchtung desselben ist wegen des hohen Wassergehalts der Kohle nicht nötig. Die zunächst versuchte, erdige Braunkohle aus der Gegend von Köln, welche dort in grosser Mächtigkeit lagert, enthält bei 58 % Wasser an brennbaren Bestandteilen nur 26,3 % C und 2,3 H, entsprechend einem Heizwerte von etwa 2000 Kalorien für 1 kg. Bei der Dampfkessel-Feuerung wird mit dieser Kohle dementsprechend nur eine geringe Verdampfung erreicht, und es werden für eine effektive Pferdekraft in der Dampfmaschine 4,5 kg stündlich verbraucht. Demgegenüber werden in der Generatorgas-Motorenanlage für dieselbe Leistung nur 2,2 kg erfordert, ohne die Gebläsearbeit, oder 2,3 kg einschliesslich der Gebläsearbeit. Eine vollständige Braunkohlen-Generatorgasanlage mit Motor ist auf der Düsseldorfer Ausstellung von der Gasmotoren-Fabrik Deutz im Dauerbetrieb vorgeführt. Auch mit Braunkohlen anderer Gegenden Deutschlands liegen ähnlich günstige Betriebsresultate vor, bei denen fast durchgängig die Ausnutzung des Brennstoffes die doppelte ist gegenüber dem Dampfbetrieb.

Generatoren grössten Stiles stellen unsere Eisenhochöfen dar, und es dürfte bereits in weiten Kreisen bekannt sein, wie eingreifend die Verwendung der hier erzeugten Gase im Gasmotor in die Eisenhüttenindustrie geworden ist. Eine eingehende Berechnung der durch die Verwertung der Hochofengase im Gasmotor zu erzielenden Kraftleistung von W. Lürmann führte zu folgenden Zahlen: wenn man von den Gichtgasen denjenigen Teil, welcher zur Winderhitzung nötig ist, abzieht und den Rest in Gasmotoren nutzbar macht, so erhält man für

eine Tonne Eisen 34,16 PS. Zieht man hiervon 6 PS. zum Betriebe der Pumpen und Gebläsemaschinen, als zum unmittelbaren Betriebe des Hochofens gehörig, ab, so bleiben 28,16 PS. zur freien Verfügung. Das macht für einen Hochofen mittlerer Grösse von 200 Tonnen Eisenproduktion in 24 Stunden die enorme Kraftmenge von 5632 PS.

Eine grössere Kraft-Gasanlage (System Poetter) ist von der Firma Poetter & Co. in Dortmund ausgestellt. Dieselbe ist für eine Vergasung von 5000 kg Anthracit, Steinkohle und Braunkohle pro 24 Stunden berechnet und zum Betrieb eines 1000 pferdigen Walzwerkmotors bestimmt. Als spezielle Vorteile dieses Generators giebt die Firma an: Durch den angewendeten Wasserabschluss — die ganze Rostpartie (Polygonalrost) ist durch einen leicht aufziehbaren Blechmantel abgeschlossen, der unten und oben in Wasser taucht — wird der Gasverlust auf ein Minimum reduziert; die allseitig freie Zugänglichkeit der Rostpartie und somit sehr leichtes Reinigen und Abschlacken; Verwendbarkeit ganz minderwertiger Kohle bei guter Leistungsfähigkeit; die Möglichkeit, den Generator bis zur Vergasung von 7000 kg Kohle pro 24 Stunden zu forcieren. Aus dem Generator tritt das Gas in die Teervorlage, wo es seinen Teer absetzt, der durch besondere Leitung abgeführt werden kann; durch einen Wasserüberlauf in der Teervorlage ist der Gasdruck leicht zu regulieren. Das Gas tritt in den Wascher, der mit Holzhorden beschickt und mit Wassertropfapparaten versehen ist, unten ein und auch unten wieder aus, nachdem es an das Wasser seinen Ammoniak abgegeben hat. Das Gas wird nochmals durch einen ebenfalls mit Holzhorden versehenen Reiniger geschickt, in welchem es noch eine Schicht Sägespäne zu passieren hat, und tritt dann betriebsfertig in den Gasbehälter und von da zum Gasmotor.

(Fortsetzung folgt.)

LITTERATURÜBERSICHT.

(B. f.) = Besprechung folgt.

Wissenschaftliche Elektrochemie.

Zeitschr. f. phys. Chemie **41**, Heft 6, 641—671. H. C. Bijl. Die Natur der Kadmiumamalgame und ihr elektromotorisches Verhalten. Erstarrungsversuche und Schmelzpunktsbestimmungen, sowie Bestimmungen der E. M. K. (B. f.)

ib. 672—680. O. Sackur. Das elektrische Leitvermögen und die innere Reibung von Lösungen des Caseïns. (B. f.)

ib. 681—708. A. A. Blanchard. Ueber die Zersetzung des Ammoniumnitrites. Physikalisch-chemische Studie über diese Reaktion. (B. f.)

ib. 709—734. H. Morse. Ueber die Dissociation der Merkurihaloide. Löslichkeits- und Gleichgewichtsbestimmungen, Komplexbildung und Ueberführungsmessungen. (B. f.)

ib. 735—738. S. Tanatar. Ueber die Umwandlung des Trimethylens in Propylen. Untersuchungen über die Einwirkung des Lichtes und über katalytischen Einfluss des Platins auf diese Reaktion. Die Untersuchung soll fortgesetzt werden. Verf. spricht zum Schluss über dynamische Isomerie.

ib. 739—741. P. Rohland. Ueber die Ursache der katalytischen Wirkung der Wasserstoffionen der Säuren auf hydrolytische Reaktionen. Prioritätserörterungen.

Bericht der Deutsch. Chem. Ges. **35**, Heft 15, 2766 bis 2768. A. Thiel. Zur Jodometrie des Rhodanwasserstoffes. (B. f.)

Phys. Zeitschrift **4**, 11—15. F. Harms. Ueber eine Methode zur Untersuchung der Leitfähigkeit von Gasen. (B. f.)

Elektrochem. Zeitschrift **9**, Heft 7, 144—149. J. W. Richards. Elektrolytische Sekundärreaktionen. (B. f.)

Zeitschrift f. angew. Chemie **15**, Heft 39, 979—994. Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker in Düsseldorf. 21. bis 24. Mai. Bericht über die Sitzung des Gesamtvorstandes.

ib. 994—1004. M. Roloff. Kritisches über die physikalische Analyse der Mineralquellen. Schluss. (B. f.)

ib. 1004—1016. Bericht über die 74. Versammlung Deutscher Naturforscher und Aerzte.

ib. **15**, Heft 40, 1022—1032. Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker. Bericht über die 12. Hauptversammlung, Ansprachen.

ib. 1032—1044. Bericht über die 74. Versammlung Deutscher Naturforscher und Aerzte.

Monatshefte für Chemie **23**, 599—668. R. Wegscheider. Ueber die stufenweise Dissociation zweibasischer Säuren. Chem. Centralblatt 1902, II, 837. (B. f.)

Sitzungsbericht der königl. preussischen Akademie der Wissenschaften, Berlin **1902**, 936—943. L. Holborn und F. Henning. Zerstäubung und Rekrystallisation der Platinmetalle. Iridium-

haltige Thermoelemente verändern ihre E. M. K. häufig nach längerem Gebrauch, besonders wenn sie sehr hohen Temperaturen ausgesetzt werden. Verf. führten diese Aenderungen auf eine sehr merkbare Zerstäubung des Iridiums zurück. Es wurden die reinen Metalle *Pt*, *Rh*, *Ir* und *Pd*, sowie die gebräuchlichen Legierungen, auch mit *Ru* untersucht. Starke elektrische Erhitzung bewirkte beim *Ir* einen starken Verlust, bei den anderen Metallen nur geringe Gewichtsverluste. Dass eine Zerstäubung stattfand, konnte man an den deutlichen Metallnebeln erkennen. Bei den *Ir*-Legierungen, die ebenfalls starke Verluste erleiden, verringert sich der *Ir*-Gehalt an der Oberfläche, so dass z. B. *Pt-PtIr*-Elemente nach achtstündiger Weissglut ihre Thermokraft um 6 bis 14% verändern, während auf gleiche Weise behandelte *Pt-PtRh*-Elemente sie nur um $^1/_2$% änderten. Die Platinmetalle, und ebenso *Au* und *Ag*, erhalten durch längeres Erwärmen ein deutlich krystallinisches Gefüge. (Nach Centralblatt **1092**, II, 840.) H. D.

Comptes rendus **135**, Heft 11, 454—455. P. Boley. Sur les différences de potentiel au contact. (B. f.)

ib. **135**, Heft 11, 456—457. E. van Aubel. Sur la résistance électrique des corps peu conducteurs aux très bas températures. (B. f.)

ib. 475—477. P. Lebeau. Sur les combinaisons du silicium avec le cobalt et sur un nouveau siliciure dece métal. Verf. hat ausser den schon beschriebenen Kobaltsiliciden $SiCo_2$ und $SiCo$ noch ein siliciumreicheres durch Zusammenschmelzen von Kobalt und Silicium im elektrischen Ofen erhalten. Die Analyse zeigt auf die Zusammensetzung Si_2Co, so dass das Kobalt ebenso wie das Eisen drei Silicide bildet. H. D.

Verh. d. Vers. Deutsch. Naturforscher und Aerzte **1901**, 150—152. A. Hantzsch. Ueber den Zustand von Elektrolyten in wässeriger Lösung. Siehe diese Zeitschrift **7**, 959.

ib. **1901**, 152—154. E. Wohlwill. Ueber das Zerfallen der Anode. Siehe diese Zeitschrift **7**, 965.

ib. **1901**, 121—126. F. W. Küster. Beiträge zur Chemie der Sulfide. Siehe diese Zeitschrift **7**, 959.

Gaz. chim. ital. **32**, II, 36—53. C. Carrara und M. G. Levi. Ueber den Temperaturkoëffizienten der elektrischen Leitfähigkeit der Lösungen in Wasser und organischen Lösungsmitteln; Einfluss der Ueberschmelzung und des Dichtemaximums. (B. f.)

Bull. Acad. roy. Belg. **1902**, 445—494. L. Henry. Beobachtungen über die Einwirkung der Alkohole auf die Ester. Centralblatt **1902**, II, 928—930. Verf. bespricht bekannte und neue Versuche über die Reaktion von Alkoholen und Estern aufeinander vom Standpunkt der chemischen Statik und Dynamik. Die interessante Arbeit führt noch nicht zu sicheren Schlüssen, zeigt aber, dass die Alkohole ganz anders auf Ester reagieren, wie z. B. Alkalien auf Salze, nämlich langsam und unvollkommen. Es scheint, dass bei gewöhnlichen Temperaturen und bei Benutzung molekularer Mengen der schwächere Alkohol von dem stärkeren aus seinem Ester verdrängt wird. H. D.

Electric World and Engineer **40**, Heft 13, 492—494. Niagara Falls Meeting of the American Elektrochemical Society. Kurze Referate über die dort gehaltenen Vorträge.

Electrochemical Industry. Am 1. September ist das erste Heft dieser neu gegründeten Zeitschrift erschienen (Philadelphia, Electrochemical Publishing Co., City Trust Buildings). Der Herausgeber ist der bekannte Elektrochemiker E. F. Roeber. Die Zeitschrift wird monatlich erscheinen und soll 2 Dollar = 8,40 Mk. pro Jahr kosten. Die folgende Inhaltsangabe des 1. Heftes wird am besten Ziel und Zweck der Zeitschrift erkennen lassen:

Electrochemical Ind. **1**, Heft 1, 2. The Niagara Meetings of the American Electrochemical Society. Kurzer Bericht über den Verlauf der Versammlung.

ib. 2, Hydro-electric power and the Electrochemical Industries. Statistische Daten über die Wasserkraft in der elektrotechnischen Industrie.

ib. 2—3 und 9. Theory of concentration cells. Besprechung einiger neuerer Arbeiten über dieses Thema mit besonderer Berücksichtigung der Gibbs-Helmholtz'schen Gleichung. Speziell wird ein Vortrag von Carhart über dieses Thema behandelt.

ib. 5—8. J. S. Peck. Transformers for electrochemical Work.

ib. 8, E. C. Franklin und H. P. Cady. Jonic velocities in liquid Ammonia Salutions. Referat über die unsern Lesern bekannte Arbeit.

ib. 11—23. J. W. Richards. The electrochemical Industries of Niagara Falls. Ein äusserst interessanter, eingehender und mit vorzüglich gelungenen Abbildungen versehener Artikel. Es werden, abgesehen von einer allgemeinen Beschreibung der Kraftanlage in Niagara Falls folgende elektrochemische Werke besprochen: Die Castner Electrolytic Alcali Co.; Die Niagara Electrochemical Co.; Norton Emery Wheel Co., United Barium Co., Oldburg chemical Co.; Ampere Electrochemical Co.; Electrical Lead Reduction Co., Roberts chemical Co.; A. J. Rossi; National Electrolytic Co.; Atmospheric Products Co.; Union Carbide Co. Wir gedenken, demnächst ein eingehenderes Referat über die Zusammenstellung zu bringen.

ib. 23—25. C. P. Townsend. The Influence of Diffusion in the Electrolysis of sodium Chloride.

ib. 25—26. Electrochemical Theories illustrated by examples from practice I.

ib. 26—27. C. L. Collins. Graphite Electrodes in Elektrolytic Work.

ib. 28—30. Analysis of current electrochemical Patents. Eine Zusammenstellung nach Art unserer Patentauszüge.

ib. 31—36. Synopsis of articles in other Journals. Repertorium, in welchem die Zeitschrift für Elektrochemie die Hauptrolle spielt.

ib. 37—42. Enthält Briefkasten, Bücherbesprechungen, neue Apparate, Dynamomaschinen, Personennachrichten, Geschäftliche Mitteilungen und Patentnachrichten.

Berichtigung zu Litteraturübersicht Seite 794, Zeile 7 v. o.: Demetrio Helbig hat nicht „dunkle Entladungen", sondern „Funken-Entladungen" durch flüssige Luft geleitet. Die Arbeit ist noch nicht abgeschlossen, und Verf. hofft in kurzem genauere Angaben, z. B. Analysen des fraglichen Körpers, veröffentlichen zu können. H. D.

Technische Elektrochemie.

Chemische Zeitschrift **2**, Heft 1, 1—3. K. Pietrusky. Die Herstellung von Carborundum und Graphit zu Niagara Falls, New York. Schluss angekündigt.

ib. 8—10. G. Rauter. Die Fortschritte der chemischen Grossindustrie und der Industrie anorganischer Präparate vom 15. März bis 30. Juni 1902. Behandelt eine Anzahl von Patenten auf diesem Gebiet.

ib. 11—12. B. Neumann. Fortschritte auf dem Gebiete der Metallurgie und Hüttenkunde im 2. Vierteljahr 1902. Verf. bespricht die Fortschritte der Eisenindustrie. In einem Absatz über die Anwendung des elektrischen Stromes im Eisenhüttenwesen erklärt Verf. es für „geradezu ausgeschlossen, dass die elektrische Eisengewinnung jemals mit dem jetzigen hüttenmännischen Verfahren in Wettbewerb treten kann". Es wäre im Interesse der elektrochemischen Industrie höchst wünschenswert, dass der Verf. seine, jedenfalls in grossem Maassstabe gemachten Versuche, die ihn zu diesem abgerundeten Urteil geführt haben, veröffentlichte, zumal da sie das entgegengesetzte Resultat ergeben zu haben scheinen wie die Versuche der Grossindustrie in Italien, Schweden und Amerika (vergl. z. B. S. 417 und 710). H. D.

Elektrochem. Zeitschr. **9**, Heft 7, 139—142. A. Minet und A. Neuburger. Verfahren zur Vorwärmung der Beschickung elektrischer Oefen. Behandelt die Ausführungsform einer Vorwärmung durch heisse Abgase oder brennbare Gase.

ib. 142—144. M. G. Elektrochemische Bleicherei. Apparatbeschreibung, D. R.-P. Nr. 118450 und Nr. 121525 der Fabrik elektrischer Bleichapparate in Pfronten (Bayern).

Chem.-Zeitung **26**, 807—808. O. Mühlhaeuser. Zur Geschichte der Entdeckung des Siliciumcarbides und des Graphits. Prioritätsfragen.

Genie civil **25**, Heft 23, 363—365. L. Guillet. Les alliages d'aluminium. Fortsetzung angekündigt.

La Energia eléctrica **4**, 159—161. M. Jumeau. Los accumuladores en el electromovilismo urbano. (Fortsetzung angekündigt.)

Electrical World and Engin. **40**, Heft 12, 440. International Mining Congress in Butte, den 1. bis 5. September. Der einzige, die Elektrizität berührende Vortrag von Owens behandelte seine Methode, mit Hilfe von Widerstandsmessungen Lage und Stärke von Metall-Lagern zu finden. Nach den mitgeteilten Versuchen muss der Apparat äusserst günstige Resultate liefern.

ib. **40**, Heft 13, 488—489. Leads vs. Nickel Storage Batteries.

The Electrician Lond. **49**, Heft 23, 913—915. A. Philip. The financial basis and design of electrolytic Metall Refineries. Fortsetzung und Schluss. (B. f.)

ib. **49**, Heft 24, 957—960. D. Selby-Bigge. The application of electric power in the iron and steel indusries. Behandelt nicht die Produktion durch Elektrizität, sondern die Anwendung elektrischer Kraft bei den Hilfsarbeiten.

Electrochemical Industry **1**, Heft 1. Ueber die technischen Artikel in dem ersten Heft dieser neuen Zeitschrift siehe oben am Schluss des wissenschaftlichen Teiles der Litteraturübersicht.

Eingelaufene Bücher. (B. f.)

Mercks Index, 2. Aufl. Abgeschlossen Ende Juli 1902.

Schutz der Staubarbeiter von Karl Hauck, k. k. Gewerbeinspektor. Verlag der Zeitschrift für Gewerbe, Hygiene, Unfallverhütung und Arbeiter-Wohlfahrtseinrichtungen. Preis 1,50 Mk.

PATENTAUSZÜGE.

Auszüge aus den in dieser Zeitschrift noch nicht besprochenen englischen Patentschriften, welche im Jahre 1901 im Druck erschienen sind.

Johnson (Atmospheric Product Comp.). Darstellung von Stickstoffverbindungen aus atmosphärischem Stickstoff. Nr. 8230 von 1901. Lichtbogenvereinigung der Luftbestandteile durch Funkenstrecken, welche mit einer Vorrichtung nach Art des Siemensschen Hörnerblitzableiters erzeugt werden. Wird in dem in Kürze erscheinenden achten Jahrgange des Jahrbuches der Elektrochemie genau beschrieben.

von Sedneff, Akkumulator. Nr. 12531 von 1900. Siehe Centralblatt für Akkumulatoren- und Elementenkunde **2**, 215, 278, 290.

Hall, Verfahren zur Gewinnung reiner Thonerde aus Bauxit. Nr. 14572 und 14573 von 1900.

Bauxit wird mit wenig Kohle geglüht und dann mit 8 bis 10% Kohle und so viel Aluminiumpulver gemischt, dass es hinreicht, um alles vorhandene Eisenoxyd, Kieselsäure und Titansäure zu reduzieren. Bei zu geringem Eisengehalt wird Eisenoxyd zugegeben. Die Mischung wird im elektrischen Ofen erhitzt, wobei *Fe*, *Si* und *Ti* eine Legierung bilden, welche zu Boden sinkt und abgestochen wird; es wird Soda, Kryolith oder Flussspat als Flussmittel zugegeben. Nach dem Erkalten wird das Produkt gepulvert und die noch vorhandenen Metallteile mit dem Magneten entfernt. Die so gewonnene Thonerde eignet sich wegen ihrer Reinheit besonders zur Aluminiumgewinnung. — Gebrannter Bauxit wird mit 2 bis 3 Teilen Soda pro 1 Teil Al_2O_3 und so viel Kalk gemengt, dass er hinreicht, um alle Kieselsäure zu binden und um alle Soda zu kaustifizieren, so dass alle Thonerde in Natriumaluminat übergehen kann. Man erhitzt im Autoklaven unter Umrühren mit 140 Pfund Druck durch einige Stunden. Die resultierende Aluminatlösung wird filtriert, die Thonerde durch Kohlensäure niedergeschlagen, die Sodalösung wieder konzentriert und von frischem benutzt. Der wesentlichste Punkt des Verfahrens ist die gleichzeitige Aufschliessung des Bauxits und Kaustifizierung mit Kalk im Autoklaven. Das Verfahren soll auch ausgedehnt werden auf das Bayersche Verfahren (englisches Patent Nr. 10093 von 1887), bei welchem Bauxit mit Natronlauge, bezw. der nach der Ausfällung der Thonerde aus einer Aluminatlösung regenerierten Lauge aufgeschlossen wird. Der Kalk bildet unlösliche Verbindungen mit dem im Bauxit vorhandenen Eisenoxyd, der Kieselsäure und anderen Verunreinigungen[1]).

Frasch, Gewinnung und Trennung von *Cu*, *Ni Ag* u. s. w. aus ihren Erzen. Nr. 22699 von 1900. Vergl. diese Zeitschrift **7**, 1022, insbesondere das dort beschriebene Patent Nr. 669899.

Thompson (Boese), Verfahren zur Herstellung von Akkumulatorenplatten. Nr. 4494, 1901. Siehe Centralblatt für Akkumulatoren- und Elementenkunde **2**, 286.

Forster, Verfahren zur Einführung von Kohle u. s. w. in Eisenhochöfen. Nr. 9346 von 1900. Zerkleinerte, ganz trockene Koke, eventuell mit Flussmitteln gemischt, wird vorteilhaft durch den Gebläsewind unterhalb der Charge in Nähe der Schmelzzone in den Hochofen eingeblasen. Man erreicht so eine erhebliche Brennmaterialersparnis.

Twynam, Behandlung von sulfidischen Zink-Blei-Erzen. Nr. 14983 von 1900. Das fein gepulverte Erz wird unter Luftabschluss mit Chlorzink auf Rotglut erhitzt. Bleisulfid geht in Bleichlorid über und wird ausgelaugt. Der aus Zinksulfid bestehende Rückstand kann mit frischem Zinksulfid auf ZnO und SO_2 verbrannt oder auf $ZnSO_4 + ZnO$ geröstet werden. Das entstandene Sulfat kann mit Bleichlorid zu Bleisulfat und Chlorzink umgesetzt, letzteres konzentriert und wie oben zu einer neuen Operation verwandt werden. Man kann auch das Gemisch von Zinksulfat und Zinkoxyd mit Bleisulfat und Bleioxyd verschmelzen.

---

1) Wir weichen diesmal von unserer Gewohnheit ab, bei Wiedergabe der Patentauszüge auf Kritik zu verzichten. Hall versucht das Verfahren des um die Aluminiumindustrie hochverdienten K. J. Bayer in Rietzdorf an der Pack zur Darstellung reiner Thonerde aus Bauxit (siehe Jahrbuch der Elektrochemie **3**, 209) in einer Weise zu umgehen, die nichts weniger als geistreich und aus sehr simplen Ursachen praktisch unausführbar ist. Wir kommen in einem besonderen Artikel hierauf zurück.

Gould, Wiedergewinnung von Zinn unter Produktion elektrischer Energie. Nr. 15019 von 1900. Siehe diese Zeitschrift **8**, 38.

Atkins, Darstellung von Chlor. Nr. 15282 von 1900. Behandlung von Erzen mit Chlor. Nr. 5661 von 1901. Elektrolyse der Alkali- und Erdalkalimetallchloride. Nr. 5596 von 1901. Der elektrolytische Apparat besteht aus einem halbcylinderförmigen Holztrog, der mit Kohle ausgelegt ist (Anode), und aus einem konzentrischen, in ihm rotierenden, mit Bleiblech umkleideten Cylinder (Kathode). Zwischen beiden eine Kochsalzlösung, deren Elektrolyse so geleitet werden soll, dass 1 Teil Chlorat auf 3 Teile Kochsalz gebildet werden. Die so erhaltene Lösung wird mit dem zu extrahierenden Erze und Schwefelsäure gemischt. Speziell sulfidische und Tellurerze sollen so behandelt werden. Dieselbe Lösung soll auch zu Bleichzwecken Verwendung finden.

Cook und Parr, Metallniederschläge auf keramischem Material. Nr. 15363 von 1900. Siehe diese Zeitschrift **8**, 107.

Reim, Verfahren zur Darstellung von trockenem Alkalisilikat. Nr. 22488 von 1900. Wasserglaslösung wird in dünner Schicht auf einer heissen, horizontalen, langsam rotierenden Trommel zur Trockene gebracht. Die Trommel taucht vorteilhaft ein wenig in die Lösung ein, so dass sie bei jeder Umdrehung eine dünne Flüssigkeitshaut mitnimmt, die rasch trocknet und abgeschabt wird.

(Bloxam) Dillan, Verfahren zur Behandlung von Flüssigkeit mit Ozon behufs Sterilisation u. s. w. Nr. 9183 von 1901. Um zu vermeiden, dass die Ozonreste in zur Sterilisierung von Wasser verwandter Luft verloren gehen, wird stets dieselbe Luftmenge den Ozonisatoren zur Neuozonisierung zugeführt. Der Stickstoffüberschuss wird kontinuierlich dadurch entfernt, dass ein Teil der alten Luft durch frische Luft ersetzt wird.

Wollaston und Sherrin, Akkumulator. Nr. 11358 von 1900. Siehe Centralblatt für Akkumulatoren- und Elementenkunde 1901, S. 241.

Martin, Verfahren zur Verkupferung von Eisenplatten. Nr. 11603 von 1900. Ganz analog dem diese Zeitschrift **8**, 106 beschriebenen Prozess.

Francken, Elektrische Batterie. Nr. 12977 von 1900. Siehe Centralblatt für Akumulatoren- und Elementenkunde 1901, S. 228.

Hargreaves, Behandlung und Gewinnung von Metallchloriden und -oxyden. Nr. 13493 von 1900. Eisenchloridlösung wird in konzentrierter Lösung oder in Pastenform mit kohlensaurem Kalk gemischt und die Mischung in Gegenwart von Luft in der Hitze getrocknet. Das entstandene Chlorcalcium wird ausgelaugt, das Eisenoxyd eventuell durch weiteres Erhitzen gedunkelt. Analog kann $MgCl_2$ oder $ZnCl_2$ erhalten werden.

(James) Heilmann, Akkumulator. Nr. 13656 von 1900. Siehe Centralblatt für Akkumulatoren- und Elementenkunde 1901, S. 313.

Murmann, Legierung. Nr. 15171 von 1900. 100 Teile *Al*, 1 bis 10 Teile *Mg*, 1 bis 20 Teile Zink. Durch den teilweisen Ersatz des *Mg* in *Al-Mg*-Legierungen durch *Zn* soll die Anfertigung grosser porenloser und gleichmässig zäher Gussstücke erleichtert werden.

(Boult) Andreas, Akkumulator. Nr. 15473 von 1900. Oefters wiederholte stufenweise Formation in Schwefelsäure und Salpetersäure.

Ewan und Pfleger, Verfahren zur Darstellung von Alkaliamiden. Nr. 15598 von 1900. Siehe diese Zeitschrift **8**, 187, 226. —y.

GESCHÄFTLICHE MITTEILUNGEN.

Schleicher & Schüll in Düren sandten uns Preisliste und Proben ihrer bekannten Filtrierartikel.

Das Patentbureau Sack in Leipzig giebt eine Zeitschrift: Neueste Erfindungen in Bild und Wort heraus. Das uns eingesandte vierte Heft enthält Abbildungen und Beschreibungen einer Anzahl Patente allgemeiner Natur.

Ehrhardt & Metzger Nachfolger in Darmstadt sandten uns eine Preisliste über Laboratoriumsgerätschaften und Apparate aus Resistenzglas, welches in Bezug auf Widerstand gegen chemische Einflüsse und gegen schroffen Temperaturwechsel besonders unempfindlich sein soll, und dessen Löslichkeit in Wasser erheblich geringer ist, als die des gewöhnlichen Glases. Der Katalog enthält nur die einfacheren Apparate, die Herstellung sehr komplizierter Apparate macht wegen der Strengflüssigkeit des Glases Schwierigkeiten.

Electrochemical Industry ist eine neue, in Philadelphia erscheinende Zeitschrift. Näheres darüber siehe Litteraturübersicht S. 829.

HOCHSCHUL- UND PERSONAL-NACHRICHTEN.

Berlin. (Bergakademie.) Der Professor der Chemie, Bergrat Tinkener, ist im Alter von 69 Jahren gestorben.

Breslau. Der o. Professor Dr. O. E. Meyer ist auf seinen Antrag von der Leitung der physikalischen Abteilung des mathematisch-physikalischen Seminars entbunden und zu seinem Nachfolger der a. o. Professor Dr. E. Neumann ernannt worden.

Budapest. Der Professor der med. Chemie P. Ploss ist gestorben.

Charlottenburg. Der Präsident der physikalisch-technischen Reichsanstalt, Professor F. Kohlrausch, wurde zum auswärtigen Mitglied der schwedischen Akademie der Wissenschaften ernannt.

Freiberg i. S. Hüttenchemiker Frentzel wurde zum Vorstand des Hüttenlaboratoriums ernannt. — Zur Entlastung des Ordinariats für Chemie (Professor Brunck) wurde ein neues Extra-Ordinariat errichtet, und zwar erhielt der zum ausserordentlichen Professor ernannte Privatdozent Hütteningenieur Dr. phil. Th. Döring den Lehrauftrag für qualitative Analyse (Vorlesung und Praktikum) und chemische Technologie, während Professor Brunck die Vorlesungen über anorganische Chemie und das Praktikum, sowie Vorträge über die quantitative analytische Chemie abhält.

Leipzig. Der a. o. Professor Rassow erhielt den Lehrstuhl der technischen Chemie des in den Ruhestand getretenen Professors Weddige.

München. Privatdozent Dr. Doehlemann wurde zum a. o. Professor ernannt.

Prag. Hanns habilitierte sich für analytische und anorganische Chemie.

Tübingen. Als a. o. Professor für pharm. Chemie wurde Privatdozent Weinland-München berufen.

Utrecht. Der a. o. Professor H. du Bois-Berlin wurde als o. Professor der mathematischen Physik nach hier berufen.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie (früher Deutsche Elektrochemische Gesellschaft).

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Landtagsabgeordneten Dr. H. T. Böttinger, Elberfeld, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Bunsen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit, und zwar nach dem Auslande unter Kreuzband, nach dem Inlande ohne solches, wie bei Tageszeitungen. Die Nachlieferung fehlender Nummern ist deshalb im Inlande möglichst bald bei der Bestell-Postanstalt nachzusuchen, ebenso ist diese — wie auch die Geschäftsstelle — von Adressenänderungen zu benachrichtigen. Etwaige weitere Mitteilungen über fehlende Hefte, insbesondere vom Auslande, sind an die Geschäftsstelle zu richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss §3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 6. November einschliesslich) zu erheben.

Nr. 834. Trautz, Max, Leipzig, Brüderstrasse 61, III; durch Max Bodenstein.

„ 835. Jannasch, Professor Dr. Paul, Heidelberg, Rohrbacher Strasse 22; durch Georg Bredig.

Adressenänderungen.

Nr. 621. Cohen, jetzt: Utrecht, Laboratorium für allgemeine und anorganische Chemie der Reichs-Universität.

„ 825. Friessner, jetzt: Leipzig-Sellerhausen, Brandiser-Strasse 11, III.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

// ZEITSCHRIFT

FÜR

ELEKTROCHEMIE.

Herausgegeben

von der Deutschen Bunsen Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie
(früher Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft)

unter Leitung von

Prof. Dr. R. ABEGG-Breslau.

Verlag von WILHELM KNAPP in Halle a. S.

Nr. 44. 30. Oktober 1902. VIII. Jahrgang.

Die Zeitschrift für Elektrochemie erscheint wöchentlich einmal an jedem Donnerstag im monatlichen Umfang von etwa 8 Bogen. Das Abonnement kostet vierteljährlich Mk. 5,—. Für Mitglieder der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft kostenfrei. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post (Post-Zeitungs-Katalog Nr. 8485), sowie die Verlagsbuchhandlung von Wilhelm Knapp in Halle a. S., Mühlweg 19, entgegen; Inserate werden für die dreigespaltene Petitzeile mit 30 Pfg. berechnet. Bei Wiederholungen tritt Ermässigung ein.

Die Adresse der Redaktion für Manuskripte u. s. w. ist: Professor Dr. R. Abegg, Breslau, Kaiser Wilhelmstrasse 70. Alle **geschäftlichen Zusendungen** werden an Herrn Privatdozent Dr. H. Danneel, Aachen, Theresienstrasse 19, erbeten. Von Originalarbeiten werden, wenn andere Wünsche **auf den Manuskripten** oder **Korrekturbogen** nicht geäussert werden, den Herren Autoren 25 Sonderabdrücke zugestellt.

Inhalt des vierundvierzigsten Heftes.

Namen- und Sach-Register.

Bei der Redaktion eingegangene Abhandlung:

G. Erlwein: Siemenssche Ozonwerke Wiesbaden-Schierstein und Paderborn (25. 10.).

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 44. 30. Oktober 1902. VIII. Jahrgang.

BEITRAG ZUR THEORIE EINIGER TECHNISCHER REDUKTIONS- UND OXYDATIONSPROZESSE.

Von *G. Bodländer.*

Bei technischen Reduktionsprozessen kommen hauptsächlich die drei Reaktionen in Betracht:

(1) $C + 2\,O = CO_2 + 97\,650$ cal,

(2) $CO + O = CO_2 + 68\,000$ cal,

(3) $C + O = CO + 29\,650$ cal.

Vom ökonomischen Standpunkt aus würde die erste Reaktion die günstigste sein, da man mit der gleichen Menge Kohlenstoff doppelt so viel Sauerstoff anderen Stoffen entziehen kann, als nach den anderen Reaktionen, und zugleich durch sie die meiste Wärme erzeugt. Auch sollte man erwarten, dass gerade die am schwersten reduzierbaren Stoffe nach ihr reduziert werden müssten, insofern die starke Wärmeentwicklung als Anzeichen für eine grosse Bildungsenergie angesehen werden kann, durch welche die Verwandtschaft anderer Stoffe zum Sauerstoff leichter überwunden wird. Das Gegenteil ist der Fall. Unter Bildung von Kohlensäure reduziert Kohle nur die leichtest reduzierbaren Verbindungen, wie Silber-, Kupfer- und Bleioxyd. Technisch kommt vor allem die Reduktion von Natriumsulfat im Sodaofen in Betracht. In der Metallurgie des Eisens dagegen spielt die Reaktion 2 und in geringerem Umfange die Reaktion 3 eine wichtige Rolle. Je schwerer die Verbindungen reduzierbar sind, um so mehr tritt die Reaktion 3 in den Vordergrund. Nach ihr erfolgt beim Eisen-Hochofenprozess die Reduktion der Oxyde, die schwerer reduzierbar sind als Eisen, der Kieselsäure, Phosphorsäure und Manganoxyde. Auch bei der Gewinnung von gediegenem Phosphor, von Silicium- und Calciumcarbid, von Zink und von Natrium kommt nur die Oxydation von Kohlenstoff zu Kohlenoxyd in Betracht. Man muss demnach annehmen, dass die freien Reduktionsenergieen der drei Reaktionen gerade die umgekehrte Reihenfolge haben wie die Reduktionswärmen.

Dass die Reduktion nach Gleichung 2 mehr Energie liefert als nach Gleichung 1, ergeben übrigens auch die Wärmetönungen. Man muss ja solche Mengen verschiedener Reduktionsmittel vergleichen, die gleichviel Sauerstoff entziehen. Bei der Bindung von einem Atom Sauerstoff werden aber nach Gleichung 1 48500 cal frei, nach Gleichung 2 68000. Daher würde auch schon die rein thermochemische Betrachtungsweise lehren, dass Kohlenoxyd ein stärkeres Reduktionsmittel als Kohlenstoff ist, wenn beide in Kohlensäure übergehen. Die Reduktion des als Magneteisenerz angewandten oder bei der Röstung von Spateisenstein entstandenen Eisenoxyduloxyds erfordert für jedes Sauerstoffatom 66200 cal, und nahezu ebenso gross ist die Bindungswärme von einem Atom Sauerstoff im Eisenoxyd oder Eisenoxydul. Um sie zu überwinden, reicht eben die Wärme aus, die frei wird, wenn ein Atom Sauerstoff Kohlenoxyd in Kohlensäure verwandelt, nicht aber die, die bei der Bildung von einem halben Molekül Kohlensäure aus Kohlenstoff frei wird. Daher könnte man die Wirksamkeit des Kohlenoxydes als Reduktionsmittel im Hochofen auch durch rein thermochemische Zahlen zu erklären suchen.

Völlig versagen diese aber bei der Reduktion der Oxyde der unedleren Elemente, die nur zu stande kommt, indem Kohlenstoff in Kohlenoxyd übergeht. Es brauchen die Reaktionen:

$C + {}^1/_5 P_2O_5 = CO + {}^2/_5 P$. 45000 cal,

$C + ZnO = CO + Zn$ . . . 56800 „

$C + {}^1/_3 Al_2O_3 = CO + {}^2/_3 Al$. 70000 „

$C + {}^1/_2 SiO_2 = CO + {}^1/_2 Si$. 75000 „

Sie alle nehmen also beträchtliche Mengen Wärme aus der Umgebung auf und finden daher auch nur bei sehr hohen Temperaturen statt. Die Aenderungen der Bildungswärmen mit der Temperatur sind aber zu unbedeutend, als dass von ihnen etwa eine Umkehrung der Bildungswärmen erwartet werden könnte[1]). Auch bei den höchsten Temperaturen verlaufen diese Reduktionen unter Aufnahme von Wärme. Da

1) Bei 1000° verbraucht die Reaktion zwischen Kohlenstoff und Zinkoxyd noch 55500 cal.

sie aber überhaupt erfolgen, muss die Bedingung erfüllt sein, an die das Eintreten eines jeden Vorganges geknüpft ist, es muss die Menge der freien Energie bei ihnen abnehmen. Es muss die freie Energie, die bei der Bildung des Kohlenoxydes verschwindet, grösser sein als bei der Bildung des Zinkoxydes. Bei tiefer Temperatur, insbesondere beim absoluten Nullpunkt, wo die Bildungswärme mit der Bildungsenergie zusammenfällt, ist die Bildungsenergie des Zinkoxyds etwa dreimal so gross, als die des Kohlenoxydes. Hier und in den übrigen Fällen muss sich also die Bildungsenergie der Oxyde des Kohlenstoffes und der übrigen Elemente beträchtlich mit der Temperatur ändern, sei es, dass beide abnehmen, aber verschieden schnell, oder dass nur eine abnimmt, oder dass die Bildungsenergie des Kohlenoxydes zunimmt. Es soll in folgendem versucht werden, den Gang der freien Bildungsenergieen einiger technisch wichtiger Oxyde auf Grund vorliegender Daten angenähert zu berechnen, um dadurch für die ergochemische Behandlung metallurgischer und anderer chemisch-technischer Prozesse Unterlagen zu gewinnen.

Die Bildungsenergie der Kohlensäure ist von Nernst[1]) berechnet worden. Er ging von dem Dissociationsgleichgewicht zwischen Kohlensäure, Kohlenoxyd und Sauerstoff aus, das von Deville bestimmt und von Le Chatelier[2]) für verschiedene Temperaturen und Drucke aus Deville's Messungen berechnet worden ist[3]). Bei 1000^0 ist noch Sauerstoff neben Kohlenoxyd in kleinen Mengen existenzfähig. Bei der gleichen Temperatur ist aber auch die Umsetzung zwischen Kohlensäure und Kohlenstoff nach der Gleichung:

$$CO_2 + C = 2CO$$

noch nicht vollständig[4]), so dass, wenn auch in kleinen Mengen, nebeneinander existieren: Kohlenstoff, Sauerstoff, Kohlenoxyd und Kohlensäure. Die Partialdrucke des Sauerstoffs und der Kohlensäure sind $5{,}4 \cdot 10^{-15}$ und 0,007 Atmosphären, woraus Nernst als Bildungsenergie der Kohlensäure bei 1000^0 70625 cal berechnet. Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Verbrennungswärme des Kohlenstoffes 97650 cal, und nicht wesentlich verschieden ist sie beim absoluten Nullpunkt. Als einfachste Interpolationsformel ergiebt sich daraus für die freie Bildungsenergie der Kohlensäure bei der absoluten Temperatur T:

$$A_{C,O_2} = 97650 - 21{,}2\,T.$$

Bei den Reduktions- und Oxydationsprozessen geht selten der Sauerstoff von Atmosphärendruck in Kohlensäure von Atmosphärendruck über. Wenn der Sauerstoff, statt unter dem Druck einer Atmosphäre, unter dem Partialdruck p_{O_2} Atmosphären steht, erhöht sich die zu gewinnende Energie um die Arbeit, die bei der Ausdehnung des Gases auf Atmosphärendruck zu gewinnen wäre, d. h. um $RT \ln p_{O_2}$, während sie sich um $RT \ln p_{CO_2}$ erniedrigt, wenn der Partialdruck der Kohlensäure p_{CO_2} Atmosphären ist. Es gilt also für die freie Bildungsenergie der Kohlensäure die Formel:

$$(1)\quad A_{C,O_2} = 97650 - 21{,}2\,T + RT \ln \frac{p_{O_2}}{p_{CO_2}} = 97650 - 21{,}2\,T + 4{,}58\,T \log \frac{p_{O_2}}{p_{CO_2}}.$$

T bedeutet die absolute Temperatur, log die Briggschen Logarithmen.

Es ändert sich also, namentlich bei hohen Temperaturen, die Reduktionsenergie des Kohlenstoffes sehr beträchtlich, je nach der Konzentration der Kohlensäure in den gasförmigen Reduktionsprodukten; je kleiner diese ist, um so grösser ist die Reduktionsenergie.

Aus denselben Zahlen lässt sich die Bildungsenergie des Kohlenoxyds berechnen. Man gewinnt Arbeit, indem man ein Molekül Sauerstoff von Atmosphärendruck auf den Druck ausdehnen lässt, bei dem Sauerstoff mit Kohle und Kohlenoxyd im Gleichgewicht sind, und verbraucht Arbeit, indem man zwei Moleküle Kohlenoxyd vom Gleichgewichtsdruck auf Atmosphärendruck komprimiert. Da beim Gleichgewicht die Bildung des Kohlenoxyds arbeitslos erfolgt, erhält man aus der Differenz der gewonnenen und aufgewandten Arbeiten die freie Bildungsenergie von zwei Molekülen Kohlen-

1) Theoretische Chemie, 3. Aufl., 639.

2) Zeitschr. f physikal. Chemie **2**, 782 (1888).

3) Eine exaktere Durchführung der Berechnung geben Trevor und Kortright (Amerik. Chem. Journ. **16**, 611 (1894), deren Zahlen aber nicht wesentlich von denen von Le Chatelier abweichen.

4) Boudouard, Ann. de chimie et de physique (7) **24**, 5 (1901).

oxyd. Die Bildungsenergie von einem Molekül Kohlenoxyd ist also:

$$A = {}^1/_2\, RT \ln \frac{1}{5,4 \cdot 10^{-15}} - RT \ln \frac{1}{0,993}.$$

Es ist $R = 1,991$, $T = 1273^0$, somit nach Umwandlung in Briggsche Logarithmen:

$$A_{C,\,{}^1/_2 O_2} = 2,29 \cdot 1273 \log \frac{0,993^2}{5,4 \cdot 10^{-15}}$$
$$= 41\,570 \text{ cal.}$$

Während die Bildungswärme des Kohlenoxyds 29650 cal beträgt, ist die freie Bildungsenergie bei 1000⁰ bedeutend höher. Nach der Formel von Helmholtz ergiebt sich daraus eine weitere Zunahme der freien Bildungsenergie bei Steigerung der Temperatur. Für jeden Grad weiterer Temperaturerhöhung müsste nach dieser Formel die freie Bildungsenergie um

$$\frac{41\,570 - 29\,650}{1273} = 9,36 \text{ cal}$$

steigen. Bei dem Nullpunkt der absoluten Temperatur fällt die freie Bildungsenergie mit der Bildungswärme zusammen. Sie beträgt also 29650 cal. Nehmen wir an, dass sie sich linear mit der Temperatur ändert, was in erster Annäherung zulässig ist, so erhalten wir die freie Bildungsenergie bei der absoluten Temperatur T aus der Gleichung:

$$A_{C,\,{}^1/_2 O_2} = 29650 + \left(\frac{41\,570 - 29\,650}{1273}\right) T$$
$$= 29650 + 9,36\, T.$$

Das ergiebt die folgenden Werte für die freie Bildungsenergie des Kohlenoxyds:

Grad C.	Bildungs-energie, cal.	Grad C.	Bildungs-energie, cal.
0,	32200,	750,	39220,
100,	33130,	1000,	41570,
250,	34540,	1250,	43910,
500,	36880,	1500,	46250.

Genauere Beobachtungen und Berechnungen werden diese Zahlen wahrscheinlich noch modifizieren. Aber das Ergebnis wird bestehen bleiben, dass die Bildungsenergie des Kohlenoxyds mit Zunahme der Temperatur erheblich steigt. Wir haben also hier den Fall, dass, entgegen der auf kinetische Ueberlegungen sich stützenden allgemeinen Ansicht, auch eine unter Wärmebildung entstehende Verbindung bei Zunahme der Temperatur nicht unbeständiger, sondern beständiger wird.

Wenn der Sauerstoff unter dem Partialdruck p_{O_2} steht, erhöht sich die zu gewinnende Energie um die Grösse

$${}^1/_2\, RT \ln p_{O_2} = 2,29\, T \log p_{O_2}$$

für jedes halbe Gramm-Molekül Sauerstoff, und sie erniedrigt sich um $4,58\, T \log p_{CO}$ für jedes Gramm-Molekül Kohlenoxyd, wenn dieses unter dem Druck p_{CO} steht. Daher ist die vollkommene Formel für die Bildungsenergie des Kohlenoxyds:

$$A_{C,\,{}^1/_2 O_2} = 29650 + 9,36\, T + 2,29\, T \log \frac{p_{O_2}}{(p_{CO})^2}. \qquad (2)$$

Die freie Energie der Oxydation des Kohlenoxyds zu Kohlensäure ergiebt sich nach der Gleichung:

$$CO + {}^1/_2\, O_2 = CO_2$$

aus der Differenz zwischen der Bildungsenergie der Kohlensäure und der des Kohlenoxyds, also

$$A_{CO,\,{}^1/_2 O_2} = 97650 - 21,2\, T + 4,58\, T \log \frac{p_{O_2}}{p_{CO_2}} - 29650 - 9,36\, T - 2,29\, T \log \frac{p_{O_2}}{(p_{CO})^2}$$
$$= 68000 - 30,56\, T + 2,29\, T \log \frac{p_{O_2} \cdot (p_{CO})^2}{(p_{CO_2})^2}. \qquad (3)$$

Für die Reduktion der Kohlensäure durch Kohle nach der Gleichung:

$$CO_2 + C = 2\, CO$$

erhält man die Bildungsenergie durch Subtraktion der Bildungsenergie der Kohlensäure von der doppelten Bildungsenergie des Kohlenoxyds:

$$A_{CO_2,\,C} = 59300 + 18,72\, T + 4,58\, T \log \frac{p_{O_2}}{(p_{CO})^2} - 97650 + 21,2\, T - 4,58\, T \log \frac{p_{O_2}}{p_{CO_2}}$$
$$= -38350 + 39,92\, T + 4,58\, T \log \frac{p_{CO_2}}{(p_{CO})^2}. \qquad (4)$$

Sehen wir von dem Einfluss der Partialdrucke ab, so ist, wie die Gleichung ergiebt, unterhalb $T = \frac{38\,350}{39,92}$, d. h. unterhalb 688⁰ C. die freie Energie negativ, d. h. es überwiegt dabei der Zerfall des Kohlenoxyds in Kohlensäure und Kohle, während oberhalb dieser Temperatur die bei der Bildung des Generatorgases wichtige Reduktion der Kohlensäure durch Kohle überwiegt. Der erste Teil der Kurve ergiebt sich aus den Beobachtungen von Boudouard, der

zweite aus zahlreichen Beobachtungen aus der Praxis und dem Laboratorium, besonders von Naumann und seinen Schülern. So fand z. B. im Giessener Laboratorium J. Lang[1]), dass bei einstündiger Einwirkung von Kohlensäure auf Kohle bei 954 bis 1054^0 ein Gemisch mit 93,4% Kohlenoxyd und 3% Kohlensäure erhalten wurde. Da Gleichgewicht erreicht war, muss die Bildungsenergie Null geworden sein. Man kann aus der Temperatur die Zusammensetzung des Gemisches oder aus dieser jene berechnen. Es muss sich ergeben:

$$-38350 + 39{,}32\,T + 4{,}58\,T \log \frac{0{,}03}{(0{,}934)^2} = 0,$$
$$T = 1176 = 903^0\,C.$$

Die Berechnung musste einen etwas niedrigeren Wert für die Temperaturen ergeben, als beobachtet worden war, weil das Gas nicht den heissesten Stellen des Rohres entnommen werden konnte, ohne sich abzukühlen und auf den einer niedrigeren Temperatur entsprechenden Gleichgewichtszustand zu sinken. Das gleiche gilt für die bei einer niederen Temperatur ausgeführten Versuche. Bei 634 bis 703^0 wurde ein Gasgemisch mit 82,5% Kohlensäure und 16,3% Kohlenoxyd erhalten. Das giebt als Reaktionstemperatur $T = 831$, also 558^0 C. Jedenfalls bestätigt die angenäherte Uebereinstimmung der gefundenen mit den berechneten Werten die Brauchbarkeit der angewandten Formeln.

Für die Herstellung von Heiz- und Kraftgasen spielt neben der Reduktion der Kohlensäure durch glühenden Koks auch die Bildung des Wassergases, d. h. die Reduktion des Wassers nach den Gleichungen

$$C + H_2O = CO + H_2$$
oder
$$C + 2\,H_2O = CO_2 + 2\,H_2$$

eine wichtige Rolle. Zur Berechnung der Energie dieser Reaktion ist die Kenntnis der Bildungsenergie des Wasserdampfes nötig. Diese ergiebt sich aus dem von Boudouard gemessenen Gleichgewicht zwischen Kohlenoxyd, Kohlensäure, Wasser und Wasserstoff. Boudouard berechnet aus seinen allerdings nicht einwandsfreien Versuchen für 1000^0 C. als Zusammensetzung eines im Gleichgewicht befindlichen Gemisches 33% CO, 17% CO_2, 33% H_2, 17% H_2O. Für 1000^0 ist die Konstante des Gleichgewichts zwischen Kohlensäure, Kohlenoxyd und Sauerstoff:

$$K = \frac{(CO)^2 \cdot O_2}{(CO_2)^2} = \frac{(0{,}0006)^2\,(0{,}0003)}{(1)^2} = 1{,}08 \cdot 10^{-10}.$$

Mithin ist beim Gleichgewicht zwischen 0,33 CO und 0,17 CO_2 Sauerstoff von

$$\frac{1{,}08 \cdot 10^{-10} \cdot (0{,}17)^2}{(0{,}33)^2} = 2{,}865 \cdot 10^{-11} \text{ Atmosphären}$$

Partialdruck vorhanden. Dieselbe Menge Sauerstoff ist aber auch neben Wasserstoff von 0,33 und Wasserdampf von 0,17 Atmosphären vorhanden. Will man aus Wasserstoff und Sauerstoff von Atmosphärendruck bei 1000^0 ein Molekül Wasserdampf von Atmosphärendruck herstellen, so gewinnt man die Arbeiten:

$$\tfrac{1}{2}\,RT \ln \frac{1}{2{,}865 \cdot 10^{-11}} + \tfrac{1}{2}\,RT \ln \left(\frac{1}{0{,}33}\right)^2 + \tfrac{1}{2}\,RT \ln \left(\frac{0{,}17}{1}\right)^2$$
$$= 2{,}29\,T \log \frac{(0{,}17)^2}{(2{,}865 \cdot 10^{-11}) \cdot (0{,}33)^2} = 29050 \text{ cal.}$$

Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Bildungswärme des Wasserdampfes 58000 cal, beim absoluten Nullpunkt etwa 57600 cal. Da beim absoluten Nullpunkt auch die Bildungsenergie des Wasserdampfes 57600 cal beträgt, ergiebt sich die Interpolationsformel für die Bildungsenergie bei der Temperatur T:

$$A_{(H_2,\ {}^1/_2 O_2)} = 57600 - 22{,}4\,T.$$

Wenn aber der Wasserstoff, Sauerstoff und Wasserdampf unter den Partialdrucken p_{H_2}, p_{O_2}, p_{H_2O} stehen, erhält man die Formel:

$$A_{(H_2,\ {}^1/_2 O_2)} = 57600 - 22{,}4\,T + 2{,}29\,T \log \frac{(p_{H_2})^2\,(p_{O_2})}{(p_{H_2O})^2}. \tag{5}$$

Diese Formel muss auch die elektromotorische Kraft der Knallgaskette berechnen lassen. Nach Bose[1]) beträgt dieselbe bei 25^0 $1{,}139 \pm 0{,}015$ Volt. Dabei ist der Wasserdampfdruck 23,6 mm, der Druck des Wasserstoffes und des Sauerstoffes $760 - 23{,}6 = 736{,}4$ mm. Setzt man diese Werte, in Atmosphären umgerechnet, in die Gleichung ein, so erhält man für A bei $T = 298^0$ den Wert 52955 cal, der, durch 2×23111 dividiert, die elektromotorische Kraft 1,145 Volt ergiebt. Die gute Uebereinstimmung der beobachteten

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 178 (1888).

1) Zeitschr. f. anorg. Chemie **30**, 406 (1902).

mit der berechneten Spannung beweist die Brauchbarkeit der Interpolationsformel.

Wenn die Bildung des Wassergases bei niedrigeren Temperaturen verläuft, erfolgt hauptsächlich die Umsetzung:

$$C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2.$$

Deren freie Energie ergiebt sich aus den Formeln 1 und 5 für die Bildungsenergie von Kohlensäure und Wasserdampf:

$$A_{C,\,2H_2O} = A_{C,\,O_2} - 2A_{H_2,\,1/2 O_2} = 97650$$
$$-21{,}2T + 4{,}58\,T \log \frac{p_{O_2}}{p_{CO_2}} - 115200$$
$$+ 44{,}8T - 4{,}58\,T \log \frac{(p_{H_2})^2 p_{O_2}}{(p_{H_2O})^2}$$
$$= -17550 + 23{,}6T + 4{,}58\,T \log \frac{(p_{H_2O})^2}{(p_{H_2})^2 \cdot p_{CO_2}}.$$

Analog ergiebt sich die freie Energie der Reaktion:

$$C + H_2O = CO + H_2.$$

$$A_{C,\,H_2O} = A_{C,\,1/2 O_2} - A_{H_2,\,1/2 O_2} = 29650 + 9{,}36T$$
$$+ 2{,}29\,T \log \frac{p_{O_2}}{(p_{CO})^2} - 57600 + 22{,}4\,T$$
$$- 2{,}29\,T \log \frac{(p_{H_2})^2 p_{O_2}}{(p_{H_2O})^2}$$
$$= -27950 + 31{,}76\,T + 4{,}58\,T \log \frac{p_{H_2O}}{p_{CO}\, p_{H_2}}.$$

Beide Reaktionen können bei tiefer Temperatur nicht erfolgen, weil sie dabei Energie verbrauchen. Wenn von dem Wasserdampf beim Gleichgewicht die Hälfte mit der Kohle nach der ersten Gleichung sich umgesetzt hat, so enthält das Gasgemisch 40% H_2O, 40% H_2 und 20% CO_2. Dann ist:

$$-17550 + 23{,}6T + 4{,}58\,T \log \frac{(0{,}40)^2}{(0{,}40)^2\ 0{,}20} = 0,$$

$$T = 654, \text{ d. h. } 381^0\,C.$$

Wenn aber unter Bildung von Kohlenoxyd und Wasserstoff die Hälfte des Wasserdampfes sich beim Gleichgewicht mit Kohle umgesetzt hat, enthält das Gemisch 33,3% H_2O, 33,3% CO und 33,3% H_2. Es ist dann;

$$-27950 + 31{,}76\,T + 4{,}58 \log \frac{0{,}33}{0{,}33 \cdot 0{,}33} = 0,$$

$$T = 823^0, \text{ d. h. } 550^0\,C.$$

Die Bildung des Kohlenoxyd-Wassergases überwiegt also bei höherer, die des Kohlensäure-Wassergases bei tieferer Temperatur, ein Ergebnis, das der Erfahrung entspricht. Es kann aber nie ein ganz reines Kohlensäure-Wassergas oder ein ganz reines Kohlenoxyd-Wassergas sich bilden, sondern es werden immer Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasserstoff und Wasserdampf nebeneinander existieren. Damit Gleichgewicht herrscht, muss die Bildungsenergie des Kohlenoxyd-Wassergases der des Kohlensäure-Wassergases gleich sein. Es muss also sein:

$$-17550 + 23{,}6T + 4{,}58\,T \log \frac{(p_{H_2O})^2}{(p_{H_2})^2\, p_{CO_2}}$$
$$= -27950 + 31{,}76T + 4{,}58 \log \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{CO}},$$

woraus sich für die Abhängigkeit der Zusammensetzung des Wassergases von der Temperatur die Formel ergiebt:

$$10\,400 = 8{,}16\,T - 4{,}58\,T \log \frac{p_{H_2O} \cdot p_{CO}}{p_{H_2} \cdot p_{CO_2}}.$$

Je grösser das Verhältnis von Kohlenoxyd zu Kohlensäure ist, um so höher muss die Temperatur sein. Lang fand in zwei Versuchen bei 1000° Gleichgewicht bei einer Zusammensetzung des Gasgemisches von:

	CO_2	H_2	CO	H_2O	N_2
I.	3,	25,	26,9,	3,1,	42%,
II.	1,2,	29,5,	29,0,	3,1,	37,2%.

Nach I ist:

$$10400 = 8{,}16\,T - 4{,}58\,T \log \frac{3{,}1 \cdot 26{,}9}{29{,}5 \cdot 3{,}0}$$

$$T = 1279^0, \text{ d. h. } 1006^0\,C.$$

Nach II ist:

$$10400 = 8{,}16\,T - 4{,}58\,T \log \frac{3{,}1 \cdot 29{,}0}{29{,}5 \cdot 1{,}2}$$

$$T = 1940^0, \text{ d. h. } 1377^0\,C.$$

Die Uebereinstimmung ist bei Versuch I überraschend, aber mehr zufällig, da bei II die Zusammensetzung des Gases die gleiche hätte sein sollen. Jedenfalls ergiebt sich eine gewisse Annäherung des berechneten Wertes an den gefundenen auch in diesem Falle. Die Bildungsenergie eines Wassergases, das Kohlenoxyd neben Kohlensäure enthält, lässt sich, wenn Gleichgewicht herrscht, sowohl aus der Formel für das reine Kohlensäure-Wassergas, wie aus der für das Kohlenoxyd-Wassergas übereinstimmend berechnen. Das Gasgemisch I entstand durch Ueberleiten von Stickstoff, der mit Wasserdampf von 23,6 mm Spannung beladen war und immer wieder damit gesättigt wurde.

Die Bildungsenergie ist nach der einen Formel:

$$A_{C,\,2H_2O} = -17550 + 23{,}6\,T + 4{,}58\,T \log \frac{\left(\frac{23{,}6}{760}\right)}{(0{,}25)^2 \cdot 0{,}03} = 10740 \text{ cal},$$

und nach der anderen:

$$A_{C,\,H_2O} = -27950 + 31{,}76\,T + 4{,}58\,T \log \frac{\frac{23{,}6}{760}}{0{,}269 \cdot 0{,}25} = 10520 \text{ cal}.$$

Wasserdampf reagiert mit Kohle unter Aufnahme von Wärme, aber unter Verlust von freier Energie. Bei hoher Temperatur ist also der Inhalt des Wassergases an arbeitsfähiger Energie kleiner als der der Kohle, aus der es entstanden ist. Bei gewöhnlicher Temperatur ist er grösser, aber nicht um so viel grösser, als der aufgenommenen Wärme entspricht.

Die Einwirkung von Kohle auf Wasser ist auch für die Theorie des Kohle-Elementes von Bedeutung. Die Reaktion:

$$C + 2\,H_2O = CO_2 + 2\,H_2$$

braucht bei gewöhnlicher Temperatur eine Zufuhr von 15230 cal an freier Energie. Würden wir Kohle in verdünnter Schwefelsäure ähnlich auflösen wollen, wie Zink in einem Smee-Element, so würden wir dabei nicht Spannung gewinnen, sondern $\frac{15230}{4 \cdot 23111} = 0{,}16$ Volt verbrauchen. Wenn sich Kohlenoxyd und Wasserstoff bei der Auflösung der Kohle bilden würden, würde das eine Spannung von 0,45 Volt erfordern. Thatsächlich fand Coehn[1]), dass nur bei Anwendung einer äusseren elektromotorischen Kraft sich die Kohle in verdünnter Schwefelsäure löst. Er beobachtete an einer Kohlenanode das Auftreten eines Gemisches aus 30% Kohlenoxyd und 70% Kohlensäure. Es hätte bei Spannungen unter 0,45 Volt fast nur Kohlensäure entstehen dürfen. Wenn durch Auflösung von Kohle elektrische Energie gewonnen werden soll, so ist das nur möglich, wenn der Wasserstoff am positiven Pol durch Luftsauerstoff oder andere Oxydationsmittel depolarisiert wird. Coehn erhielt bei Anwendung von Bleisuperoxyd als Depolarisator bei 0,01 Amp. 1,03 Volt. Da die Bleisuperoxyd-Elektrode etwa 1,6 Volt gegen Wasserstoff liefert, so hätten nach der Berechnung bei geöffnetem Stromkreis 1,15 bis 1,44 Volt erwartet werden sollen. — In alkalischer Lösung käme als Quelle der Energie bei der Auflösung von Kohle noch die Neutralisationsenergie der Kohlensäure hinzu. Diese liefert etwa 13000 cal freier Energie für ein Molekül, was einem Spannungsgewinn von 0,14 Volt entspräche. In sehr konzentrierter Natronlauge und bei höherer Temperatur wird der Spannungsgewinn so gross, dass er die 0,16 Volt deckt, die zur Zersetzung des Wassers erforderlich sind, zumal dieser Wert bei höherer Temperatur sinkt. In der That löst sich Holzkohle in der Wärme in konzentrierten Alkalien unter Wasserstoffentwicklung auf.

Wenn man annehmen dürfte, dass die Bildungsenergie des Kohlenoxyds auch über 1000° beständig mit der Temperatur zunimmt, könnte man die Reduktion der Oxyde der unedlen Elemente erklären, auch ohne dass eine Abnahme der Beständigkeit dieser Oxyde bei steigender Temperatur anzunehmen wäre. Es ergäben sich aber dann für die Reduktionstemperaturen meist Zahlen, die weit höher sind als die thatsächlich beobachteten. In Wirklichkeit nimmt die Bildungsenergie der Oxyde — eben mit Ausnahme des Kohlenoxyds — bei steigender Temperatur ab, und man kann diese Abnahme zum Teil aus den eintretenden Gleichgewichten und niedrigsten Reduktionstemperaturen berechnen. Man gelangt so zu einer Methode, die freien Bildungsenergieen der Oxyde bei verschiedenen Temperaturen zu bestimmen. Sind die Zahlen auch nur angenähert richtig, so zeigt doch die Berechnung den Weg, der zur experimentellen, genaueren Bestimmung der freien Bildungsenergieen und dadurch auch zur Beherrschung der technischen Reduktionsprozesse einzuschlagen ist.

Zinkoxyd hat die Bildungswärme und demnach bei -273^0 die Bildungsenergie 85800 cal. Wenn es diese Bildungsenergie auch bei höherer Temperatur behielte, könnte es weder durch Kohlenoxyd reduziert werden, noch durch Kohlenstoff, der in Kohlensäure übergeht. Zur Reduktion durch Kohle, die in Kohlenoxyd übergeht, wäre aber dann eine Temperatur von etwa 6000° erforderlich. Boudouard[1]) fand aber,

1) Zeitschr. f. Elektrochemie **2**, 541 (1896).

1) Ann. de chim. et de phys. (7) **24**, 76.

dass bei 1100° Kohle das Zinkoxyd nicht reduziert, wohl aber merklich von 1125° an. Es muss also bei dieser Temperatur die Bildungsenergie des Zinkoxyds der des Kohlenoxyds gleich geworden sein und somit nach Formel 2 bei 1125°:

$$29650 + 9{,}36\,(1125 + 273) = 42740 \text{ cal}$$

betragen. Da bei —273° die Bildungsenergie 85800 cal ist, ergiebt sich die Bildungsenergie bei der absoluten Temperatur T nach der Formel:

$$A_T = 85800 - 30{,}8\,T + 2{,}29\,T \log p_{O_2}.$$

Bei gewöhnlicher Temperatur ist also die freie Bildungsenergie des Zinkoxyds 76850 cal.

Durch Kohlenoxyd kann Zinkoxyd nur reduziert werden, solange die Konzentration der Kohlensäure sehr gering ist. Bei 1000° C. werden die Bildungsenergieen des Zinkoxyds und die der Kohlensäure aus Kohlenoxyd gleich werden, wenn der Partialdruck der Kohlensäure durch die Gleichung gegeben ist:

$$85800 - 30{,}8 \cdot 1273 = 68000 - 30{,}56 \cdot 1273 + 2{,}29 \cdot 1273 \log \frac{1}{(x)^2},$$

$$x = 0{,}001.$$

Es würde also Kohlenoxyd schon bei 1000° reduzierend wirken, die Oxydationswirkung würde aber nur anhalten, bis der Kohlensäuregehalt des Gases 0,1 % beträgt. Bei höherem Kohlensäuregehalt wird Zink durch die Kohlensäure in Oxyd verwandelt. Bei 1125° C. kann der Kohlensäuredruck schon grösser sein. Er beträgt hier nach der Formel 0,2 %; bei 1500° beträgt der Kohlensäuredruck beim Gleichgewicht 0,76 %. Den wesentlichsten Anteil an der Reduktion hat, wie auch die technische Erfahrung ergiebt, die Verwandlung der Kohle in Kohlenoxyd. Daneben tritt noch Kohlensäure in Mengen unter 1 % auf. Wegen der Reduktion der Kohlensäure durch die Kohle können nicht einmal die Kohlensäuremengen bei hohen Temperaturen erreicht werden, die neben Zink existenzfähig wären. Aehnlich wie gegen Kohlensäure verhält sich Zink auch gegen Wasserdampf. Wasserdampf oxydiert Zink, und das hat bei dem Zink-Entsilberungsprozess des Bleies technische Bedeutung. Anderseits wird Zinkoxyd bei hoher Temperatur durch trockenen Wasserstoff reduziert, wenn dieser sehr schnell über das Oxyd geleitet wird, so dass sich keine grösseren Mengen Wasser in ihm bilden können. Bei 1000° wird das Gleichgewicht zwischen Zink, Zinkoxyd, Wasser und Wasserdampf erreicht, wenn die Bildungsenergieen des Zinkoxyds und des Wassers gleich sind, also wenn

$$85800 - 30{,}8 \cdot 1273 = 57600 - 22{,}4 \cdot 1273 + 2{,}29 \cdot 1273 \log \frac{1}{x^2},$$

wo x der Partialdruck des Wasserdampfes ist. Es ergiebt sich $x = 0{,}001$, d. h. eine maximale Spannung des Wasserdampfes von 0,76 mm.

Bei der **Reduktion der Eisenerze** geht der Abscheidung des Metalles die Umwandlung der höheren Oxyde in Eisenoxydul voran. Die Bindung des Sauerstoffes ist um so fester, je weniger davon am Eisen haftet. Es geht das u. a. aus Versuchen von Braithwaite[1]) hervor, welcher fand, dass bei Dunkelrotglut Eisenoxyd im Ueberschuss Kohlenoxyd völlig in Kohlensäure verwandelt, dass Eisenoxyduloxyd mit Eisenoxydul, Kohlenoxyd und Kohlensäure sich in das Gleichgewicht setzt, wenn das Gasgemisch zwei Volumen Kohlensäure auf ein Volumen Kohlenoxyd enthält, während die Reduktion des Eisenoxyduls zu Metall schon aufhört, wenn auf zwei Volumen Kohlenoxyd ein Volumen Kohlensäure kommt. Es ist also der Sauerstoff, der über der Oxydulstufe im Eisen enthalten ist, loser gebunden und wird durch Kohlenoxyd entfernt, ehe die Bildung des metallischen Eisens beginnt.

Die Bildungswärme des Eisenoxyduls ist nach Le Chatelier[2]) 64600 cal. Da bei etwa 900° das Eisenoxydul mit Eisen und einem Gichtgas mit 24 % Kohlenoxyd und 12 % Kohlensäure im Gleichgewicht ist, ist die Bildungsenergie des Eisenoxyduls bei dieser Temperatur der Energie der Oxydation des Kohlenoxyds gleich, also nach Formel 3:

$$68000 - 30{,}56 \cdot 1173 + 2{,}29 \cdot 1173 \log \frac{(0{,}24)^2}{(0{,}12)^2} = 34240 \text{ cal}.$$

Daraus ergiebt sich für die Bildungsenergie des Eisenoxyduls die Formel:

$$A_{Fe,\,{}^1\!/_2 O_2} = 64600 - 25{,}9\,T + 2{,}29\,T \log p_{O_2}.$$

Gleichgewicht zwischen Eisen, Eisenoxydul, Kohlenoxyd und Kohlensäure herrscht, wenn:

1) Chem. News **72**, 211 (1895).
2) Compt. rend. **120**, 623 (1895).

$$64600 - 25{,}9\,T = 6800 - 30{,}56\,T + 4{,}58 \log \frac{p_{CO}}{p_{CO_2}}$$

$$4{,}58 \log \frac{p_{CO}}{p_{CO_2}} = 4{,}66 - \frac{3400}{T}.$$

Es ergiebt sich hieraus, dass bei Steigerung der Temperatur das Verhältnis des Kohlenoxyds zur Kohlensäure beim Gleichgewicht zunimmt. Damit stimmen auch die Versuche von Bell[1]) überein, der als Zusammensetzung des Gasgemisches fand:

Weissglut . .	90 % CO,	10 % CO_2,
helle Rotglut .	68 „ „	32 „ „
dunkle Rotglut	40 „ „	60 „ „

Für die freie Energie der Reduktion des Eisenoxyduls durch Kohle unter Bildung von Kohlenoxyd gilt die Gleichung:

$$A_{FeO,\,C} = -34950 + 35{,}26\,T - 4{,}58 \log p_{CO}.$$

Die Bildungsenergie des Kohlenoxyds wird bei 718° so gross, wie die des Eisenoxyduls, und übertrifft sie um so mehr, je höher die Temperatur steigt. Bei 1200° ist die Bildungsenergie des Kohlenoxyds aus Kohle nach den Formeln um etwa 17000 cal grösser als die des Eisenoxyduls; dagegen überwiegt die Reduktionsenergie des Kohlenoxyds, wenn dieses zur Kohlensäure im Verhältnis 4 : 1 steht, bei 1200° die Bildungsenergie des Eisenoxyduls nur um 1000 cal. Daraus erklärt sich, dass an den Stellen des Hochofens, an denen die Temperatur am höchsten ist, die Reduktion durch Kohle bei weitem überwiegt.

Je höher die Temperatur ist, um so mehr überwiegt die Bildungsenergie des Kohlenoxyds diejenige des Eisenoxyduls. Daher kommt es, dass beim Durchblasen von Luft bei 1300 bis 1500° durch das geschmolzene Roheisen in der Bessemerbirne nur der Kohlenstoff und nicht das Eisen oxydiert wird. Es ist aber bekannt, dass man den Kohlenstoff nicht vollständig aus dem Eisen entfernen kann, ohne das Eisen zum Teil zu oxydieren. Das liegt zum Teil daran, dass sich kein völliges Gleichgewicht einstellt, dass die Oxydation des Eisens, obgleich sie weniger Energie liefert, der grossen Menge wegen schneller erfolgt als die der kleinen Mengen Kohlenstoff. Es ist aber auch die Energie der Oxydation des Kohlenstoffs kleiner, wenn die Mengenverhältnisse einen bestimmten Wert erreichen. In einer überblasenen Charge fand z. B. Ledebur neben 1,1 % FeO, die im Eisen gelöst sind, 0,037 % Kohlenstoff. Eisen löst bei 1500° etwa 7 % Kohlenstoff als Graphit. Die Verbrennung des Kohlenstoffs aus der gesättigten Lösung würde ebensoviel Energie liefern, wie die Verbrennung des festen Graphits. Wenn aber Kohlenstoff aus einer 0,037 prozentigen Lösung verbrannt wird, verringert sich die gewonnene Energie um den Betrag, der der bei der Verdünnung der Lösung zu gewinnenden Arbeit entspricht. Das sind $4{,}58\,T \log \frac{7}{0{,}037}$, wenn, was wahrscheinlich ist, der Kohlenstoff in Form einzelner Atome oder von Molekülen Fe_3C in dem Eisen enthalten ist. Ausserdem verringert sich die Bildungsenergie um den Unterschied der Verbrennungswärme von Holzkohle und Graphit, d. h. um 2840 cal. Das Kohlenoxyd hat einen Partialdruck von etwa 0,33 Atmosphären. Es ist also die freie Bildungsenergie des Kohlenoxyds bei 1500° unter den angegebenen Bedingungen:

$$29650 - 2840 + 9{,}36 \cdot 1773 - 4{,}58 \cdot 1773 \log \frac{7}{0{,}037} - 4{,}58 \cdot 1773 \log 0{,}33 = 29000 \text{ cal.}$$

Die Bildungsenergie des Eisenoxyduls ist bei 1500° nach der Formel 18700. Der Unterschied erklärt sich daraus, dass das Eisen bei einem Gehalt von 1,1 % Eisenoxydul zwar für Eisenoxydul in Gegenwart von Kieselsäure, die sich damit verbindet, nahezu gesättigt ist, nicht aber für reines Eisenoxydul. Solange es noch nicht für Eisenoxydul gesättigt ist, erhöht sich dessen Bildungsenergie um den Betrag der Lösungsenergie des Eisenoxyduls im Eisen, kommt also der Bildungsenergie des Kohlenoxyds noch näher. Auch hier stimmen die Beobachtungen mit dem, was sich aus den Formeln berechnen lässt, sehr nahe überein. — In ähnlicher Weise lassen sich die beim Hochofenprozess und bei den Frischprozessen eintretenden Verteilungsgleichgewichte von Mangan, Silicium, Phosphor u. s. w. zwischen Metall und Schlacke zur Bestimmung der freien Bildungsenergieen der Oxyde dieser Elemente benutzen oder aus diesen vorausbestimmen. Doch sind hier die Verhältnisse noch weniger einfach, besonders weil die freien Energieen der Schlacken-, d. h.

1) Nach Wedding, Ausführliches Handbuch der Eisenhüttenkunde, 994.

der Salzbildung bei den hohen Temperaturen noch zu wenig bekannt sind.

Den Reduktionsprozessen sei auch ein Oxydationsprozess angeschlossen. Beim Deacon-Prozess wirkt in Gegenwart des als Katalysator dienenden Kupferchlorids Luftsauerstoff auf Chlorwasserstoff bei etwa 450⁰ ein, und es entstehen Chlor und Wasser. Die Reaktion ist aber nicht vollständig. Das Gleichgewicht lässt sich aus den Bildungsenergieen und ihren Aenderungen mit der Temperatur berechnen. Die Bildungsenergie des Chlorwasserstoffs ergiebt sich aus Messungen von Dolezalek[1]) über die elektromotorische Kraft von Chlor-Wasserstoff-Ketten in Salzsäure verschiedener Konzentration. Bei 30⁰ war die E. M. K. in 12,25 prozentiger Salzsäure, die einen Chlorwasserstoff-Druck von 337 mm zeigte, 0,974 Volt. Das giebt eine Bildungsenergie von 22500 cal, wobei der Wasserstoff und das Chlor unter je 423 mm, der Chlorwasserstoff unter 337 mm Druck standen. Für die Bildung des Chlorwasserstoff-Gases von Atmosphärendruck aus Chlor und Wasserstoff von Atmosphärendruck erhält man die Zahl:

$$22500 + RT \ln \frac{337}{423} = 22500 - 0{,}46\, T$$

oder 22360 cal. für $T = 273 + 30$ cal. Die Bildungswärme des Chlorwasserstoffs ist 22000 cal. Die Differenz liegt innerhalb der Fehlergrenzen, woraus folgt, dass die Beständigkeit des Chlorwasserstoffs bei allen Temperaturen die gleiche ist. Die Bildungsenergie des Wasserdampfes ist bei niedriger Temperatur weit grösser. Sie nimmt aber, wie die Formel 5, Seite 836, zeigt, mit steigender Temperatur ab und erreicht schliesslich die von zwei Molekülen Chlorwasserstoff, so dass sich ein Gleichgewicht herstellt. Nach Kolb[2]) erhält man im Deacon-Prozess technisch aus Pfannengasen ein Gemisch von etwa 8% Chlor, 9% Chlorwasserstoff, 8% Wasserdampf und 75% „Luft", die aber nur 12,6% Sauerstoff enthalten haben kann. Ist die Bildungsenergie des Chlorwasserstoffs von Atmosphärendruck aus Chlor von Atmosphärendruck 22000, so ist die Bildungsenergie aus Chlor von 0,08 Atmosphären, wenn der Chlorwasserstoff 0,09 Atmosphären Partialdruck besitzt:

$$22000 + 2{,}29\, T \log \frac{0{,}08}{0{,}09^2} = 22000 + 2{,}3\, T.$$

Die Bildungsenergie von Wasser von 0,08 Atmosphären ist:

$$57600 - 22{,}4\, T + 2{,}29\, T \frac{0{,}126}{(0{,}08)^2}$$
$$= 57600 - 19{,}6\, T.$$

Gleichgewicht bei dieser Zusammensetzung wird also eintreten, wenn

$$44000 + 4{,}6\, T = 57600 - 19{,}6\, T,$$

also bei $T = 562^0$ oder bei 289⁰ C. Im Deacon-Apparat herrscht allerdings meist eine höhere Temperatur von etwa 450⁰. Die Abweichung rührt einmal von der Ungenauigkeit der benutzten Zahlen, anderseits davon her, dass die Gase nicht dem Erhitzungsapparat selbst, sondern kälteren Stellen der Leitung entnommen wurden, an denen sich schon das der niedrigeren Temperatur entsprechende Gleichgewicht wieder eingestellt hatte.

Allgemein ergiebt sich die freie Energie der Reaktion:

$$4\, HCl + O_2 = 2\, H_2O + Cl_2$$

aus den Bildungsenergieen von Wasser und Chlorwasserstoff.

$$A_{4\,HCl,\,O_2} = 27200 - 44{,}4\, T +$$
$$+ 4{,}58\, T \log \frac{p_{O_2} \cdot (p_{HCl})^4}{(p_{Cl_2})^2 \cdot (p_{H_2O})^2}.$$

Bei dem Gleichgewicht wird die freie Bildungsenergie Null, und man erhält:

$$4{,}58 \log \frac{p_{O_2} \cdot (p_{HCl})^4}{(p_{Cl_2})^2 \cdot (p_{H_2O})^2} = 44{,}4 - \frac{27200}{T}.$$

Je grösser T ist, um so grösser wird der Wert des Ausdrucks auf der linken Seite, bei um so höherer Chlorwasserstoff-Konzentration kommt also die Reaktion zum Stillstand, um so unvollständiger ist sie. Anderseits darf die Temperatur auch nicht zu niedrig sein, weil sonst die Reaktionsgeschwindigkeit zu klein ist. Ebenso wie beim Kontaktverfahren der Fabrikation von Schwefeltrioxyd, besteht ein Konflikt zwischen den beiden technischen Anforderungen, der Vollständigkeit und der grossen Geschwindigkeit der Reaktion; man muss zwischen diesen Forderungen einen Kompromiss schliessen, indem man ein Optimum der Temperatur aufsucht.

Jedenfalls spricht dieses Beispiel, ebenso wie die früher behandelten, dafür, dass die Rechnung mit den freien Bildungsenergieen

1) Zeitschr. f. physikal. Chemie **26**, 321 (1898).
2) Bull. soc. chim. (3) **7**, 789 (1892).

und deren Temperaturkoëffizienten gestattet, den wahren Verlauf der technischen Reduktions- und Oxydationsprozesse richtig zu deuten und die Bedingungen zu bestimmen, unter denen sie eine beliebige Richtung einschlagen, oder unter denen die hierbei eintretenden Gleichgewichte so verschoben werden, wie es wirtschaftlich am zweckmässigsten erscheint. Das Rechnen mit Wärmetönungen ist in der chemischen Technik zu bestimmen. Dadurch wird auch unsere, für die allgemeine Chemie, die Elektrochemie und die technische Chemie gleich wichtige und nötige Kenntnis der Bildungsenergieen der chemischen Verbindungen vermehrt werden.

Für einige der besprochenen Reaktionen sind in der Kurventafel (Fig. 235) die freien Energieen graphisch dargestellt. Es wird durch diese Darstellung die Reduktionswirkung der

Grade Celsius

Freie Reaktionsenergie in Kalorieen. Die verschwindenden und entstehenden Gase stehen unter dem Druck einer Atmosphäre. Die Kohle ist als amorphe Kohle in Rechnung gesetzt.

Kalorien

Grade Celsius

Fig. 235.

in Misskredit gekommen; das lag, wie immer, wenn Theorie und Praxis nicht übereinstimmen, daran, dass die angewandte Theorie falsch oder unzureichend war. Die Einführung der Bildungsenergieen an Stelle der Bildungswärmen ist nicht nur theoretisch richtiger, sondern auch praktisch zweckmässiger. Es wird die in Angriff genommene, genauere Bestimmung der Gleichgewichte bei diesen Reaktionen die Möglichkeit bieten, die Interpolationsformeln für die freien Energieen exakter zu gestalten und für einige andere Reaktionen, insbesondere für das Verhalten der Sulfide gegen Sauerstoff und Sulfate Bildung des Kohlenoxyds und der Kohlensäure anschaulicher. Es seien hier die wichtigsten Interpolationsformeln für die freien Bildungsenergieen zusammengestellt:

$$C + O_2 = CO_2$$

$$+\left(97650 - 21{,}2\,T + 4{,}58\,T \log \frac{p_{O_2}}{p_{CO_2}}\right) \text{cal.}$$

$$C + {}^1/_2\,O_2 = CO$$

$$+\left(29650 + 9{,}36\,T + 2{,}29\,T \log \frac{p_{O_2}}{(p_{CO})^2}\right) \text{cal.}$$

$$CO + {}^1/_2\,O_2 = CO_2$$

$$+\left(68000 - 30{,}56\,T + 2{,}29\,T \log \frac{p_{O_2}\cdot(p_{CO}^2)}{(p_{CO_2})^2}\right) \text{cal.}$$

$$CO_2 + C = 2\,CO$$
$$+ \left(-38350 + 39{,}92 + 4{,}58\,T \log \frac{p_{CO_2}}{(p_{CO})^2}\right) \text{cal.}$$
$$H_2 + \tfrac{1}{2}\,O_2 = H_2\,O$$
$$+ \left(57600 - 22{,}4\,T + 2{,}29\,T \log \frac{(p_{H_2})^2 p_{O_2}}{(p_{H_2O})^2}\right) \text{cal.}$$
$$Zn + \tfrac{1}{2}\,O_2 = Zn\,O$$
$$+ (85800 - 30{,}8\,T + 2{,}29\,T \log p_{O_2}) \text{ cal.}$$
$$Fe + \tfrac{1}{2}\,O_2 = Fe\,O$$
$$+ (64600 - 25{,}9\,T + 2{,}29\,T \log p_{O_2}) \text{ cal.}$$
$$\tfrac{1}{2}\,H_2 + \tfrac{1}{2}\,Cl_2 = H\,Cl$$
$$+ \left(22000 + 2{,}29\,T \log \frac{p_{H_2} \cdot p_{Cl_2}}{(p_{HCl})^2}\right) \text{cal.}$$

Braunschweig, Elektrochemisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

(Eingegangen: 20. September.)

DIE ELEKTRIZITÄTSWERKE DER SCHWEIZ.

Von *Richard Lorenz*.

(Hierzu eine Karte.)

Dass in der Schweiz die Verbreitung der Elektrizität sich in lebhafter Entwicklung befindet, dürfte wohl bekannt sein, allein es mangelte bisher an einer umfassenderen und gründlichen Statistik hierüber. Prof. Dr. W. Wyssling vom Eidgen. Polytechnikum in Zürich hat sich in jüngster Zeit der dankenswerten Aufgabe unterzogen, die sämtlichen Elektrizitätswerke der Schweiz zusammenzustellen und sie inkl. der zugehörigen Kraftübertragungen und Starkstromleitungen in die Karte der Schweiz einzutragen. Solcherart ist ein bedeutendes Kartenwerk unter seiner Hand entstanden, das wohl verdient, in weiteren Kreisen bekannt zu werden und insbesondere auch die Leser dieser Zeitschrift interessieren dürfte.

Die „Karte der Elektrizitätswerke der Schweiz nach Prof. Dr. W. Wyssling, herausgegeben von H. Kümmerly & Frey, Geographische Anstalt und Verlag, Bern" ist jetzt im Buchhandel zu haben und bietet uns ein beredtes, zuverlässiges Zeugnis für das, was in der Schweiz auf dem Gebiete der Elektrizität geleistet ist. Niemand wird diese Karte aufschlagen können, ohne auf ihre saubere Ausführung, ihre klare Uebersichtlichkeit und ihre Nützlichkeit aufmerksam zu werden. Durch das Entgegenkommen meines Kollegen Prof. Dr. Wyssling einerseits, sowie der Geographischen Anstalt H. Kümmerly & Frey und endlich der Verlagsbuchhandlung Wilhelm Knapp und des Herausgebers dieser Zeitschrift, Professor Abegg, bin ich in der Lage, hier eine verkleinerte Reproduktion der Karte vorführen zu können, die vielleicht zu der der Originalkarte gebührenden Beachtung mit beitragen hilft. Die Originalkarte ist in den Dimensionen 70×50 cm ausgeführt. Die Elektrizitätswerke und Starkstromleitungen sind durch deutliche rote Striche und Punkte eingetragen. In der Reproduktion sind dieselben als kräftige schwarze Linien und Punkte zu erkennen. An diese Karte seien im folgenden einige Bemerkungen über die Elektrizitätswerke der Schweiz angeknüpft, deren statistische Zusammenstellung von W. Wyssling in der „Schweizerischen Bauzeitung", Bd. 39, Nr. 19, 22 und 26 gegeben worden ist. Die schwarzen Punkte auf der Karte bezeichnen die primären Kraftstationen, die starken schwarzen Linien die Starkstromleitungen. Ein Blick lehrt uns, dass ein beträchtlicher Teil des Schweizerlandes bereits heute mit einem Netz von Starkstromleitungen durchzogen ist, das einen imposanten und überraschenden Eindruck macht, wenn man zum ersten Male diese Verhältnisse sich vor Augen führt. Bei genauerem Zusehen bemerken wir freilich, dass das Netz noch mannigfaltige Unterbrechungen hat, anderseits sehen wir aber auch, dass wenige, oft nur kurze Verbindungsleitungen genügen würden, um das Netz zu schliessen. So bemerken wir z. B., von Lausanne ausgehend, die Arme des Netzes einerseits bis hinauf in das Rhonethal (St. Maurice) sich erstreckend, anderseits geht es über Châtel St. Denis, Montbovon, Bulle, Romont, Moudon Payerne nach Estavayer am Neuenburger See, und Fribourg, Morat, bis Fräschels. Ein Anschluss von wenigen Kilometern von hier bis Aarberg würde genügen, um dieses mit einem zweiten grossen Starkstromnetz zu verknüpfen, das Aarberg, Biel einerseits mit den Juralinien, Tavannes, St.-Imier

bis zur französischen Grenze nach Goule verbindet, anderseits um den Bieler See nach Neuchâtel, Fleurier, Locle und La Chaux de Fonds sich erstreckt, und endlich seine gewaltigen Arme von Biel über Solothurn, Wangen, Langenthal bis Wynau und Murgenthal ausreckt. Ein drittes Netz ist über Bern gespannt; es erstreckt sich bis Thun und Burgdorf, und abermals liesse sich dieses leicht durch Verbindungsstrecken mit den bisher besprochenen Netzen in Kommunikation setzen. Auch zwischen Murgenthal und Aarburg fehlen nur wenige Kilometer Draht, um die Angliederung an das grosse vierte Netz zu bewirken, das sich von hier bis Zürich, Zug, Bülach, dann Baden, Brugg, bis Waldshut an der deutschen Grenze ausbreitet. Ihm benachbart liegen dann die Netze von Basel, Luzern, und endlich dasjenige von St. Gallen und von Glarus.

Hieraus geht hervor, dass in der That die gesamte nördliche und westliche Schweiz wohl nicht mehr weit davon entfernt ist, von einem gemeinsamen, gewaltigen Starkstromnetze überspannt zu sein, an das sich alle hier vorhandenen Kraftstationen anschliessen könnten, vorausgesetzt, dass sie sich auf gleiche Stromart, Phasenzahl und Spannung einigen würden. Die Vorstellung, dass der Starkstrom über ein derartig ausgebreitetes geographisches Territorium zirkuliert, muss als eine gewaltige bezeichnet werden, und es ist wohl einleuchtend, welch einen nationalökonomischen Vorteil ein solches Starkstromnetz für ein Land wie die Schweiz bieten muss, und in welcher Weise ein solches Land geeignet erscheint, u. a. auch die elektrochemische Industrie zur Entwicklung zu bringen.

So viel nun schon durch die erwähnten Starkstromnetze in der Schweiz erreicht sein mag, so muss doch an dieser Stelle bereits hervorgehoben werden, dass für den aufmerksamen Beobachter hierdurch noch in viel höherem Maasse das ins Bewusstsein tritt, was noch nicht geleistet ist, wohl aber, sprechen wir es zuversichtlich aus, in den nächsten Jahrzehnten geleistet werden wird. Denn das Vorhandene entrollt bei aufmerksamer Beobachtung eigentlich noch viel mehr ein Bild der Zukunft als der Gegenwart. Noch sind die eigentlichen grossen Naturkräfte der im Gebirge herabstürzenden Wassermassen nicht an das Netz angeschlossen, wie ein Blick auf die Karte lehrt, und sind die einzelnen schwarzen Punkte in den Alpenthälern, wie im Wallis, an der Gotthardbahn, im Tessin, im Rheinthal, im Engadin, auch immerhin zahlreich, so legen doch gerade sie Zeugnis dafür ab, wie wenig noch ausgebaut ist und welch ungeheure Summen von Energie über die oft mächtigen Stromschnellen noch unvernutzt jahraus, jahrein herablaufen.

Die Zahlen, welche im folgenden angeführt werden sollen, bestätigen dies, denn sie erscheinen dem gegenüber, was an Kraft in der Schweiz vorhanden ist, ganz erheblich klein.

Bei der Zusammenstellung der Karte wurden von Professor Wyssling berücksichtigt:

a) Die eigentlichen Elektrizitätswerke, welche Strom an dritte Personen abgeben. Sie zerfallen in Primärwerke und in Sekundärwerke. Erstere setzen die zur Verfügung stehende mechanische Leistung (z. B. Wasserkraft) in elektrischen Effekt um, letztere beziehen den Strom von den Primärwerken und verteilen ihn an dritte weiter, wobei meistens eine Transformation auf andere Spannung oder Umformung in Gleichstrom stattfindet.

b) Elektrische Bahnen.

c) Elektrische Kraftübertragungen, mehr privater Natur, die also keinen Strom an dritte Personen abgeben, dagegen für ihre Fernleitungen doch Grund und Boden anderer Personen, oder öffentliches Gebiet in Anspruch nehmen.

d) Eigentliche Privatanlagen, die nur von ihren Besitzern ausgenutzt werden und deren Grundstücke nicht verlassen, die also in keiner Weise mit der Oeffentlichkeit in Berührung kommen, sind von Professor Wyssling in die Zusammenstellung nicht aufgenommen worden. Solche Anlagen sind jedoch in der Schweiz sehr zahlreich vorhanden, und befinden sich unter ihnen auch verschiedene von recht erheblicher Leistungsfähigkeit.

Die Zusammenstellung bezieht sich ungefähr auf den Stand zu Ende des Jahres 1901.

Die gesamte Anzahl der Elektrizitätswerke der Schweiz, welche Kraft abgeben, beträgt etwa 300. Hiervon sind 61 „sekundäre" Werke und etwa 235 primäre, wovon 41 auf private Kraftübertragung entfallen und 194 öffentliche, inkl. der elektrischen Bahnen. Als ursprüngliche reguläre Betriebskraft dient: Wasserkraft in

KARTE
Elektrizitätswerke der Schweiz
Prof. Dr. W. Wyssling, Zurich

215 Fällen, Gas- und Petroleum-Motoren in 14 Fällen und Dampfkraft in 6 Fällen. Dies letztere ist nicht mit den sogen. Reserve-Kraftanlagen zu verwechseln, welche neben der Wasserkraft bei vielen Werken verbunden sind, um bei eventuellem niederen Wasserstand, Reparaturen an der Wasserkraft u. s. w., das vorgeschriebene elektrische Energiequantum unvermindert liefern zu können. Neben den Wasserkräften sind derartige Reserve-Anlagen noch bei 20 Werken vorhanden, und zwar sind es 14 Dampfkraftreserven und 6 mit Gas-, Petrol- oder Benzinmotoren.

Wichtig und nicht ohne Interesse für die Leser dieser Zeitschrift dürfte es sein, einen Blick auf die Leistungsfähigkeit der so bezeichneten Elektrizitätswerke der Schweiz zu werfen. Bei der Berechnung und Zusammenstellung der Leistungsfähigkeit von Elektrizitätswerken, welche insbesondere wie im vorliegenden Fall wesentlich durch Wasserkräfte getrieben werden, muss Rücksicht darauf genommen werden, dass dieselbe grösseren Schwankungen unterworfen ist. Je nach der Jahreszeit und der Witterung verfügen diese Anlagen über mehr oder weniger Wasser. Wyssling hat aus diesem Grunde in sehr wohlüberlegter Weise diejenige Leistung in die Statistik eingesetzt, welche die betreffenden Werke **jederzeit** zu liefern im stande sind. Da die Wasserstände vielfach nicht unerheblichen Schwankungen ausgesetzt sind, so entspricht eine derartige Statistik zu gewissen Zeiten in keiner Weise dem, was wirklich geleistet werden kann, anderseits ist man aber hierdurch vor Uebertreibung bewahrt, und die so festgestellten Zahlen bieten die Gewähr einer grösseren Bestimmtheit. Die Gesamtleistung der schweizerischen Elektrizitätswerke beträgt rund 111000 KW., entsprechend einer runden Summe von 160000 PS. Diese Zahl, an sich immerhin ganz stattlich, ist, wie schon erwähnt, eine kleine zu nennen im Verhältnis zu dem, was an Naturkraft in der Schweiz wirklich vorhanden ist. Zur Beleuchtung des eben Gesagten möge dienen, dass ein einziges neues Projekt, das für Zürich hoffentlich bald zur Ausführung gelangen wird, allein einen Kraftaufwand von 60- bis 100000 PS. in Aussicht nimmt.

Die erwähnte Gesamtleistung verteilt sich wie folgt: Primäre Elektrizitätswerke, inkl. elektrische Bahnen 103200 KW. Hiervon entfallen auf Wasserkraft 97600 KW., Dampfkraft 3100 KW., Gas, Petrol und Benzin 2500 KW. Die Leistung der privaten Fernübertragungen beträgt 7700 KW. Davon entfallen auf Wasserkraft 7300 KW., Dampfkraft 200 KW., Gaskraft 200 KW. Die Leistung der sekundären Werke beträgt 20100 KW. Hieraus geht hervor, dass in der Schweiz 15% der primär erzeugten Energie aus zweiter Hand konsumiert wird. Dieser Konsum fasst wesentlich die elektrischen Bahnen, Kleinmotoren und die Beleuchtung in sich, während die elektrochemische Industrie sich hauptsächlich an den primären Kraftanlagen angesiedelt hat. Der Grösse nach lassen sich die Werke folgendermaassen gruppieren. 1. Gruppe: 11 Werke mit über 3000 KW. Summe 50000 KW. 2. Gruppe: 21 Werke mit 1000 bis 3000 KW. Summe 30000 KW. 3. Gruppe: 12 Werke mit 500 bis 1000 KW. 4. Gruppe: 67 Werke mit 100 bis 500 KW. 5. Gruppe: 85 Werke mit kleinerer Leistung als 100 KW.

Der Totalverbrauch der elektrischen Bahnen beträgt 15000 KW. Es kommen hier wesentlich die Städte Zürich, Basel, Genf, diese zusammen mit 4000 KW. in Frage. Der von den Bahnen übrig bleibende Rest von 70000 KW. dient zur Beleuchtung, für Kleinmotoren und für Elektrochemie. Nach Prozenten verteilt sich die Verwendung der elektrischen Energie in der Schweiz folgendermaassen: 13% für Bahnen, 64% für Kleinmotoren und Beleuchtung und endlich 23% für Elektrochemie.

Zum Schluss sei noch mit einigen wenigen Worten auf die elektrochemischen Kraftanlagen in der Schweiz eingegangen. Einige derselben sind freilich leider in letzter Zeit insbesondere durch die Ueberproduktion an Calciumcarbid und die damit verbundene ungünstige Geschäftslage des Carbidmarktes ganz oder teilweise zum Stillstand gekommen, während wir in anderen wohlprosperierende elektrochemische Werke erblicken dürfen. Die Kraftverteilung einiger grösserer Werke ist die folgende.

Aluminium-Industriegesellschaft Neuhausen etwa 4000 PS. Dieselbe in Rheinfelden etwa 7000 PS. Societé d'Electrochimie in Vallorbe etwa 7300 PS. Societé Anonyme Suisse de

l'Industrie Electro-Chimique „Volta“ und Societé des usines des produits Chimique de Monthey mit etwa 2000 PS. Gesellschaft für elektrochemische Industrie Bern, Thusis, Luterbach mit etwa 6000 PS., Usines electriques de la Lonza mit 6000 PS., Carbidfabrik Flums mit etwa 3000 PS., Carbidfabrik Gurtnellen 3500 PS. Bei den zuletzt angeführten Zahlen sind vielfach die Maximal-Leistungen bei hohem Wasserstande eingesetzt. Ich beabsichtige, in einem späteren Aufsatze einen besseren und vollständigeren Ueberblick über die elektrochemische Industrie der Schweiz im Anschlusse an diese Ausführungen mitzuteilen.

Zürich, Ende Juli 1902.

(Eingegangen: 30. August.)

PATENTNACHRICHTEN

für die elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Patentanmeldungen.

(Text und Abbildungen dieser Anmeldungen können im Patentamte eingesehen werden. Bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Datum der Auslage ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig. Auszüge aus diesen Anmeldungen können von den Abonnenten dieser Zeitschrift durch Vermittlung der Verlagsbuchhandlung bezogen werden.)

Ausgelegt am 18. September 1902:

Erdmann, Opladen, Verfahren zur Darstellung von Phosphoroxychlorid. E. 7817 vom 15. 8. 01. Kl. 12i.

Am 22. September 1902:

Darmstädter, Darmstadt, Verfahren zur Wiedergewinnung von Chromsäure aus Chromoxydsalzlösungen auf elektrolytischem Wege; Zus. z. Pat. 117949. D. 10736 vom 7. 6. 00. Kl. 12n.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Azobenzol. F. 16085 vom 27. 3. 02. Kl. 12g.

Siemens & Halske, A.-G., Berlin, Verfahren zur Erzielung einer glänzenden Oberfläche auf Kohleteilen. S. 15178 vom 6. 7. 01. Kl. 21c.

Lux, Heidelberg, Quecksilbervoltameter, L. 16746 vom 3. 5. 02. Kl. 21c.

Am 25. September 1902:

Tourlonnias, Lyon, Verfahren zur Aufbereitung von goldführendem Gestein. T. 7967 vom 16. 1. 02. Kl. 1a.

Heraeus, Hanau, Verfahren zur Herstellung einer Platinelektrode; Zus. z. Pat. 132588. H. 26146 vom 12. 6. 01. Kl. 12h.

Verein chemischer Fabriken in Mannheim, Mannheim, Kontaktapparat für die Schwefelsäureanhydrid-Darstellung. V. 4409 vom 7. 10. 01. Kl. 12i.

Ruthenburg, Philadelphia, Elektrischer Ofen zum Zusammenbacken von feinen Erzen und Zuschlägen mit ununterbrochener Beschickung. R. 15674 vom 19. 7. 01. Kl. 21h.

Beaulieu-Marconnay, Charlottenburg, Verfahren zum Imprägnieren und Feuersichermachen von Holz mittels Ammonsulfat und Borsäure. G. 16762 vom 2. 4. 02. Kl. 38h.

Knipping und Hohage, Altena i. W., Verfahren zur Herstellung gleichmässiger Metallüberzüge von bestimmter Dicke auf Draht. K. 22736 vom 19. 2. 02. Kl. 48b.

Am 29. September 1902:

Akkumulatorenfabrik, A.-G., Berlin, Mit Bleiblech ausgeschlagenes Holzgefäss für Primär- und Sekundärbatterieen, sowie zur Aufnahme von das Holz zerstörenden Flüssigkeiten. A. 8898 vom 26. 4. 02. Kl. 21b.

Meyer und Lwowsky, Hamburg, Vorrichtung zum Senken der Elektroden bei Tauchbatterieen. M. 20979 vom 3. 2. 02. Kl. 21b.

Deutsche Wachwitz-Metall-A.-G., Nürnberg, Verfahren zur Herstellung von Eisen- und Stahlblechen und Körpern mit Aluminiumbronzeüberzug. D. 12573 vom 23. 5. 02. Kl. 49i.

Am 2. Oktober 1902:

Lange und Zabel, Hannover, Verfahren zur Herstellung von Trockenflächen für Salinen und verwandte Betriebe. L. 16550 vom 11. 3. 02. Kl. 12l.

Kraushaar und Bleiwerk Neumühl Morian & Co., Neumühl, Rhld., Sammlerelektrode ohne Pastung, bestehend aus einer Bleiplatte mit dünnen Rippen oder Lamellen zu beiden Seiten derselben, welche durch Schnitte unterteilt sind. K. 22261 vom 23. 11. 01. Kl. 21b.

Hopkins, Berlin, Verfahren zur Darstellung möglichst kohlenstofffreier Metalle, Metalloïde oder deren Verbindungen auf schmelzflüssigem Wege. E. 7260 vom 10. 11. 00. Kl. 40a.

Am 6. Oktober 1902:

Edison, Llewellyn Park, V. St. A., Verfahren der Zuführung des Aufbereitungsgutes bei magnetischen Erzscheidern. E. 7116 vom 16. 8. 00. Kl. 1b.

Les Etablissements Poulenc Frères & Meslans, Paris, Verfahren zur Herstellung von blasenfreiem Stahlguss. E. 8393 vom 17. 1. 02. Kl. 18b.

Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin, Elektrolyt für Flüssigkeitskondensatoren und elektrische Gleichrichter für Wechselstrom und Aluminium-Elektroden. A. 8618 vom 11. 1. 02. Kl. 21g.

Schade, Fürstenwalde a. Spree, Verfahren und Ofen zum Einschmelzen von Schmiedeeisen in Gusseisen. C. 10468 vom 16. 1. 02. Kl. 31a.

Watzl und Frankenschwert, Nürnberg, Verfahren zum Schmelzen und Giessen von Metallen mit hohem Schmelzpunkt. W. 18674 vom 29. 1. 02. Kl. 31c.

Cyanid-Gesellschaft m. b. H., Berlin, Verfahren zur Cyanidlaugerei von Golderzen und dergl. E. 7803 vom 1. 8. 01. Kl. 40a.

Feith, Köln-Ehrenfeld, Herstellungsverfahren von Reproduktionen aller Art, insbesondere für graphische Zwecke, durch galvanoplastischen Niederschlag. F. 15408 vom 16. 9. 01. Kl. 48a.

Am 9. Oktober 1902:

Société anonyme des anciens établissements Parvillés Frères et Co., Paris, Heizwiderstand in Form einer Spirale aus Metalldraht oder Metallband. S. 13027 vom 3. 11. 99. Kl. 21h.

Am 13. Oktober 1902:

Polzeniusz, Frankfurt a. M., Verfahren zur Darstellung von Stickstoffverbindungen aus den Carbiden der Erdalkalien. P. 13051 vom 31. 10. 01. Kl. 12k.

Hartmann, Mülheim a. Rh., Verfahren zur Herstellung von Bleihydroxyd und schwerlöslichen Bleisalzen auf elektrolytischem Wege. H. 24762 vom 20. 10. 00. Kl. 12n.

Benda, Berlin, Verfahren zur Herstellung einer wirksamen Masse für Sammlerelektroden. B. 29378 vom 29. 5. 01. Kl. 21b.

von Grätzel, Hannover, Verfahren zur Erhöhung der Leitfähigkeit der wirksamen Masse von Sammlerelektroden u. s. w. G. 15986 vom 13 8. 01. Kl. 21b.

Chemisch-elektrische Fabrik Prometheus, G. m. b. H., Frankfurt a. M., Bockenheim, Ringartiger elektrischer Heizkörper mit auf Glimmerplatten aufgebrachter Metallschicht als Widerstand. C. 10137 vom 6. 9. 01. Kl. 21h.

Patenterteilungen.

Erteilt am 22. September 1902:

Sieverts, Völklingen, Verfahren zur Scheidung des beim Thomasprozess fallenden Konverterauswurfes in Eisen, Thomasschlacke und Schlackenmehl haltendes Kalkpulver. Nr. 136378 vom 26. 5. 01. Kl. 1a.

Universal Fuel Company, Chicago, Verfahren zum Verkoken von Kohle. Nr. 136173 vom 22. 11. 99. Kl. 10a.

Süss, Mährisch-Ostrau, Gaswasch- bezw. Absorptionsapparat. Nr. 136272 vom 27. 3. 02. Kl. 12e.

Combes und Bigot, Paris, Poröse Körper, insbesondere für elektrolytische Zwecke. Nr. 136273 vom 9. 7. 01. Kl. 12h.

Partheil, Bonn, und **Rose**, Köln a. Rh., Verfahren zur direkten Gewinnung von chemisch reiner Borsäure. Nr. 136181 vom 22. 9. 01. Kl. 12i.

Wesenfeld, Dicke & Co., Langerfeld b. Barmen-Rittershausen, Verfahren zur Herstellung von Chlorzinklaugen. Nr. 136521 vom 4. 7. 01. Kl. 12n.

Beyer, Paris, Positive Polelektrode. Nr. 136187 vom 17. 8. 01. Kl 21b.

Peyrat, Paris, Elektrode für Primär- wie Sekundär-Elemente aus einzelnen, mit den Flachseiten dicht übereinanderliegenden, ebenen Metallstreifen. Nr. 136497 vom 25. 4. 01. Kl. 21b.

Wickel, Neu Gruna b. Dresden, Verfahren zur Herstellung von Metallpapier, das gegen Luft, Wasser und Fett undurchlässig ist. Nr. 136333 vom 23. 6. 01. Kl. 22g.

Faller, Zweibrücken, Verfahren zur Rauchverbrennung mittels elektrischen Funkens bei Feuerungen. Nr. 136189 vom 7. 4. 01. Kl. 24a.

The British Cyanides Company Limited, Oldbury, Engl., Verfahren zur Gewinnung von Rhodanammonium aus Steinkohlengas. Nr. 136397 vom 22. 12. 01. Kl. 26d.

Mangner, Jena, Verfahren zur Herstellung lötfähiger, verzinkter Eisenbleche. Nr. 136294 vom 11. 9. 01. Kl. 48b.

American Tin Plate Company, New York, Vorrichtung zum Verzinnen von Blechen. Nr. 136537 vom 18. 6. 01. Kl. 48b.

Walter, Neapel, Verfahren zum Mahlen und Sichten von Schwefel und anderen leicht entzündbaren Stoffen. Nr. 136547 vom 10. 9. 01. Kl. 78c.

Am 29. September 1902:

Ostrejko, Satkuny, Russl., Verfahren zur Gewinnung und Wiederbelebung von Kohle mit grosser Entfärbungskraft. Nr. 136792 vom 30. 8. 01. Kl. 12d.

Lederlin, Chedde, Frankr., Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Chloraten und Perchloraten. Nr. 136678 vom 12. 4. 01. Kl. 12i.

Guttmann, London, Kondensationsapparat für Salpetersäuredämpfe oder andere Gase und Dämpfe. Nr. 136679 vom 11. 7. 01. Kl. 12i.

Majert, Berlin, Verfahren zur Darstellung von Thionylchlorid. Nr. 136870 vom 18. 12. 01. Kl. 12i.

Projahn, Stolberg b. Aachen, Verfahren zur direkten Eisenerzeugung durch Ueberleiten eines vorgewärmten, reduzierenden Gasstromes über glühendes Erz. Nr. 136776 vom 24. 10. 99. Kl. 18a.

Hansen und Petersen, Kopenhagen, Elektrischer Sammler. Nr. 136642 vom 7. 3. 01. Kl. 21b.

General Electric Company, Schenectady, New York, Elektrische Lampe, bei welcher Gase oder Dämpfe von Quecksilber oder ähnlichen Substanzen zum Leuchten gelangen. Nr. 136619 vom 11. 4. 02. Kl. 21f.

Gandillot, Paris, Verfahren zur Erhitzung mittels Wasser zur Erreichung hoher Temperaturen. Nr. 136651 vom 27. 6. 00. Kl. 36c.

Deutsche Wachwitzmetall-A.-G, Nürnberg, Verfahren zum Zusammenschweissen von Unedelmetallen zum Zwecke der Plattierung. Nr. 137017 vom 28. 4. 01. Kl. 49f.

Kollrepp, Berlin, und **Wohl**, Charlottenburg, Verfahren zur elektrolytischen Reinigung zuckerhaltiger Lösungen unter Zusatz leicht angreifbarer basischer Blei- oder Zinkverbindungen. Nr. 136670 vom 17. 11. 01. Kl. 89c.

PATENTAUSZÜGE.

Auszüge aus den in dieser Zeitschrift noch nicht besprochenen englischen Patentschriften, welche im Jahre 1901 im Druck erschienen sind.

Kessler, Apparat zur Konzentration von Schwefelsäure (Nr. 21376 von 1900), bestehend aus Konzentrationspfannen, in welchen die Säure von oben her durch über ihr angebrachte, auf Rotglut erhaltene Platten erhitzt wird. Besondere Vorkehrungen, um das Entweichen von Säuredämpfen zu verhindern.

Kloth, Bünning und Kunhardt, Akkumulator. Nr. 8598 von 1901. Zinkblei-, oder Bleikohle- oder Bleibraunstein-Elemente.

British Aluminium Co. Ld. und Cowles, Elektrolytische Herstellung flüchtiger Elemente aus ihren Erzen und Verbindungen. Nr. 9903 von 1901. Elektrolyse der geschmolzenen Masse mit porösen Kathoden, durch welche das an der Kathode ausgeschiedene, dampfförmige Element diffundieren kann bei einer, seinen Siedepunkt überschreitenden Temperatur. Zur Darstellung von *Na* aus Kryolith wird dieses in einen mit Doppelboden versehenen, eisernen Tiegel auf eine Schicht von poröser, die Kathode bildender Kohle gebracht. Nur der mittlere Teil des Kryolithes wird geschmolzen erhalten, während der anliegende, ungeschmolzene Teil dazu dient, eine leitende Berührung der Schmelze mit dem Tiegel zu verhindern. Die Metallausscheidung findet also nur an der porösen Kohlekathode statt, durch welche der Natriumdampf diffundiert, um sodann in dem

unterhalb befindlichen Doppelboden oder Kühlraume kondensiert zu werden. Die Anoden tauchen von oben her in die Schmelze. Analog für Zink, Phosphor u. s. w.

Haddan, Darstellung von Eisenoxydoxydul. Nr. 23859 von 1900. Aus durch Luft, Chlor u. s. w., zu $^2/_3$ oxydierten Ferrochlorid- oder -sulfatlösungen fällen Alkalien wasserfreies Oxyduloxyd, welches bei niederer Temperatur getrocknet und als Malerfarbe verwandt werden soll.

(Justice) Castner Electrolytic Alkali Comp., Elektroden für Elektrolyse. Nr. 10975 von 1901. Aus Streifen bestehende, an ihrem einen Ende zusammengeschweisste Elektroden. —y.

NEUE BÜCHER.

Grundriss der qualitativen Analyse vom Standpunkt der Lehre von den Ionen. Von W. Böttger. XII und 249 Seiten, mit 10 Figuren, 3 Tabellen und 1 Spektraltafel. Verlag von W. Engelmann, Leipzig 1902. Preis geb. 7 Mk.

Das vorliegende Buch stellt sich die dankenswerte Aufgabe, den Jünger der Chemie auf Grund der modernen Anschauungen, die namentlich durch die Ionentheorie gegeben sind, in die qualitative Analyse einzuführen. Der Inhalt des Buches ist korrekt und enthält vielfach neue Darstellungsweisen, wie es bei einer so eingehenden und vollständigen Neudarstellung der analytischen Chemie nicht anders möglich ist. Eine andere Frage ist jedoch, ob der Lehrgang des Buches in didaktischer Beziehung zweckmässig ist. Darüber zu entscheiden ist vielleicht ebenso schwierig, wie über irgend eine andere Geschmackssache, denn es kommt erheblich auf den Geschmack und die Vorbildung des Lesers an. Eine Einführung in die praktische Analyse und ihr theoretisches Verständnis dürfte aber ohne Beihilfe eines Lehrers weder mit diesem, noch mit irgend einem anderen Buch möglich sein. Doch fühlt sich der Ref. infolge eines eigenen Versuches auf diesem Gebiet nicht unparteiisch genug, um über diesen Punkt sich auszusprechen.

Jedenfalls ist das Buch schon deshalb mit aufrichtiger Freude zu begrüssen, weil gerade bei dem schwierigen Problem des Anfängerunterrichts eine grössere Zahl von unabhängigen und verschiedenartigen Versuchen die Wahrscheinlichkeit erhöhen, dass jeder Lehrer und Schüler des Faches eine Behandlung findet, die seiner Individualität besonders zusagt. Es kommt schliesslich wesentlich nur darauf an, dass die Thatsachen und Theorieen korrekt dargestellt sind; und in dieser Beziehung lässt das Buch nichts zu wünschen, so dass seine Erfolge beim chemischen Unterricht hoffentlich nicht ausbleiben werden. R. A.

HOCHSCHUL- UND PERSONAL-NACHRICHTEN.

Charlottenburg. Dem Privatdozenten Dr. Gross ist das Prädikat Professor verliehen worden.

Greifswald. Der emer. Professor Schwanert (Pharm. Chemie) ist gestorben.

Leipzig. Zum Nachfolger Boltzmanns wurde der o. Professor Dr. Drude-Giessen berufen.

Prag. Privatdozent Dr. V. Rothmund-Leipzig wurde als a. o. Professor für physikalische Chemie an die deutsche Universität berufen.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie (früher Deutsche Elektrochemische Gesellschaft).

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Landtagsabgeordneten Dr. H. T. Böttinger, Elberfeld, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Bunsen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit, und zwar nach dem Auslande unter Kreuzband, nach dem Inlande ohne solches, wie bei Tageszeitungen. Die Nachlieferung fehlender Nummern ist deshalb im Inlande möglichst bald bei der Bestell-Postanstalt nachzusuchen, ebenso ist diese — wie auch die Geschäftsstelle — von Adressenänderungen zu benachrichtigen. Etwaige weitere Mitteilungen über fehlende Hefte, insbesondere vom Auslande, sind an die Geschäftsstelle zu richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 893. Drobegg, Gustav, Betriebsleiter der Firma Chas Pfizer & Co., 81 Maiden Lane, New York City.

„ 894. George Oulton Seward, Holcomb Rock, Virginia, U. S. A.

Adressenänderungen.

Nr. 463. Wehrlin, jetzt: Oberingenieur der Akkumulatorenfabrik A.-G., Hagen i. W.

„ 746. Neave, jetzt: Glasgow, Technical College, 204 George Street.

„ 800. Geipert, jetzt: Ludwigshafen a. Rh., Amtsstrasse 9.

„ 847. Appelberg, jetzt: Basel, Spitalgasse 38.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Herausgegeben

von der Deutschen Bunsen Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie
(früher Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft)

unter Leitung von

Prof. Dr. R. ABEGG-Breslau.

Verlag von WILHELM KNAPP in Halle a. S.

Nr. 45. 6. November 1902. VIII. Jahrgang.

Die Zeitschrift für Elektrochemie erscheint wöchentlich einmal an jedem Donnerstag im monatlichen Umfang von etwa 8 Bogen. Das Abonnement kostet vierteljährlich Mk. 5,—. Für Mitglieder der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft kostenfrei. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post (Post-Zeitungs-Katalog Nr. 8485), sowie die Verlagsbuchhandlung von Wilhelm Knapp in Halle a. S., Mühlweg 19, entgegen; Inserate werden für die dreigespaltene Petitzeile mit 30 Pfg. berechnet. Bei Wiederholungen tritt Ermässigung ein.

Die Adresse der Redaktion für Manuskripte u. s. w. ist: Professor Dr. R. Abegg, Breslau, Kaiser Wilhelmstrasse 70. Alle **geschäftlichen Zusendungen** werden an Herrn Privatdozent Dr. H. Danneel, Aachen, Theresienstrasse 19, erbeten. Von Originalarbeiten werden, wenn andere Wünsche **auf den Manuskripten** oder **Korrekturbogen** nicht geäussert werden, den Herren Autoren 25 Sonderabdrücke zugestellt.

Inhalt des fünfundvierzigsten Heftes.

Namen- und Sach-Register.

(Fortsetzung umseitig.)

Bei der Redaktion eingegangene Abhandlungen:

Kochan: Beiträge zur Kenntnis der lichtempfindlichen Goldelektrode (28. 10.). — Salzer: Beitrag zur Elektrolyse der Ameisensäure und Oxalsäure, sowie des Kaliumkarbonats (29. 10.). — R. Lorenz: Ueber die Elektrolyse von geschmolzenem Aetznatron (1. 11.).

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 45. 6. November 1902. VIII. Jahrgang.

ÜBER DIE ELEKTROLYTISCHE DARSTELLUNG VON TETRAALKYLIERTEN DIAMIDOBENZHYDROLEN.

Von *F. Escherich* und *M. Moest.*

Die tetraalkylierten Diamidobenzhydrole, welche für die Gewinnung vieler Triphenylmethanfarbstoffe von technischer Bedeutung sind, werden auf zweierlei Art gewonnen. Man erhält dieselben einerseits durch Reduktion der nach dem Chlorkohlenoxydverfahren leicht zugänglichen entsprechenden Ketone in alkoholischer oder amylalkoholischer Lösung, wobei als Reduktionsmittel Natriumamalgam [1]), metallisches Natrium [2]) oder Zinkstaub [3]) in Anwendung gekommen sind; anderseits liefern die tetraalkylierten Diamidodiphenylmethane bei der Oxydation mittels Bleisuperoxyd in schwach saurer Lösung ebenfalls die entsprechenden Hydrole [4]). Das letzte Verfahren wird technisch wohl ziemlich allgemein angewendet, liefert aber bei Versuchen im kleinen wenig befriedigende Resultate (vergleiche Möhlau und Heinze, Ber. **35**, 360).

Gelegentlich einer Arbeit über die Reduktion von Ketonen mit Hilfe des elektrischen Stromes gelangten wir nun zu einer ausgezeichneten Methode zur Darstellung der tetraalkylierten Benzhydrole.

Die elektrolytische Reduktion des Tetramethyldiamidobenzophenons verläuft im allgemeinen nach zwei Richtungen.

Es entstehen nämlich nebeneinander das betreffende Hydrol und eine höher schmelzende Base, welche nach ihrer Entstehungsweise und ihren Eigenschaften das entsprechende Pinakon darstellen dürfte:

$$C_{17}H_{20}N_2O + 2H = C_{17}H_{22}N_2O$$

$$\begin{array}{l}(CH_3)_2NC_6H_4\\(CH_3)_2NC_6H_4\end{array}\!\!>CO + 2H = \begin{array}{l}(CH_3)_2NC_6H_4\\(CH_3)_2NC_6H_4\end{array}\!\!>C<\!\!\begin{array}{l}H\\OH\end{array}$$

und

$$2C_{17}H_{20}N_2O + 2H = C_{34}H_{42}N_4O_2$$

$$\begin{array}{l}\begin{array}{l}(CH_3)_2NC_6H_4\\(CH_3)_2NC_6H_4\end{array}\!\!>CO\\ \\ \begin{array}{l}(CH_3)_2NC_6H_4\\(CH_3)_2NC_6H_4\end{array}\!\!>CO\end{array} + 2H = \begin{array}{l}\begin{array}{l}(CH_3)_2NC_6H_4\\(CH_3)_2NC_6H_4\end{array}\!\!>C-OH\\ \qquad\qquad\qquad\quad |\\ \begin{array}{l}(CH_3)_2NC_6H_4\\(CH_3)_2NC_6H_4\end{array}\!\!>C-OH.\end{array}$$

1) Michler und Dupertius, Berichte **9**, 1900; Nathanson und Müller, Berichte **22**, 1879.

2) Möhlau und Klopfer, Berichte **32**, 2148.

3) D. R.-P. Nr. 29023.

4) Vergl. Schultz, „Die Chemie des Steinkohlentheers", 1900, S. 238.

Durch Variation der Versuchsbedingungen lässt sich die Bildung des einen der beiden Körper auf Kosten des anderen fast ganz zurückdrängen. So erhält man z. B. bei Verwendung von Kupferkathoden in verdünnter schwefelsaurer Lösung fast ausschliesslich (bis zu 80 % der Theorie) das Pinakon, Nickelkathoden liefern unter den gleichen Bedingungen etwa gleiche Mengen Pinakon und Hydrol, während bei Benutzung von Bleikathoden und Quecksilberkathoden der Hauptsache nach Hydrol entsteht.

Diese Thatsache steht in bestem Einklang mit den Beobachtungen Casparis [1]) und den Ergebnissen, welche Tafel [2]) im Verlaufe seiner Arbeiten über die Reduktion schwer reduzierbarer Körper erhielt.

Von geringerem Einfluss als das Elektrodenmaterial, aber doch noch bemerkenswert, ist die Konzentration der Säure. Es hat sich nämlich herausgestellt, dass die Pinakonreaktion um so leichter eintritt, je konzentrierter die Lösung der Säure ist.

Im Gegensatz zu den meisten elektrolytischen Reduktionsverfahren ist besonders hervorzuheben, dass dabei die Anwendung getrennter Elektrodenräume nicht erforderlich ist. Man erhält vielmehr die gleiche Ausbeute, ob man mit oder ohne Diaphragma arbeitet, da das einmal gebildete Hydrol durch den anodischen Sauerstoff nicht mehr verändert wird.

Da wir in dem elektrischen Strome nicht nur ein Reduktions-, sondern auch ein sehr wertvolles Oxydationsmittel besitzen, brachte uns der günstige Verlauf der elektrolytischen Reduktion des Benzophenons auf den Gedanken, auch die elektrolytische Oxydation des Methans zu versuchen.

Es stellte sich dabei heraus, dass auch die Oxydation ganz günstige Resultate liefert, wenn

1) Zeitschr. f. phys. Chemie **30**, 89.

2) Berichte d. D. chem. Ges. **33**, 2209—2224; Zeitschr. f. phys. Chemie **34**, 187—228; Zeitschr. f. Elektrochemie **8**, 281.

auch nicht so vortreffliche, wie das Reduktionsverfahren, da bei der Oxydation bis jetzt eine geringe Harzbildung nicht zu vermeiden war. Auch entsteht dabei eine höher schmelzende Base, die aber von uns nicht isoliert worden ist. Wie bei der Reduktion des Benzophenons, so ist auch hier die Natur der Elektroden, sowie die Konzentration des Elektrolyten und dessen Gehalt an freier Säure, von Belang. Die günstigsten Resultate werden mit ganz schwachsauren, sehr verdünnten Lösungen gewonnen.

Bei Ausführung dieser Versuche drängte sich uns der Gedanke auf, ob es nicht möglich wäre, sowohl die oxydierende, wie die reduzierende Wirkung des elektrischen Stromes zu gleicher Zeit auszunutzen, und so die ganze Energie desselben chemisch wirksam zu machen. Denn die Reduktion des Tetramethyldiamidobenzophenons erfordert zwei Atome Wasserstoff, die Oxydation des Tetramethyldiamidodiphenylmethans ein Atom Sauerstoff, gerade das Mengenverhältnis, in dem ja bei der Elektrolyse beide Gase entstehen. Wir konnten also annehmen, dass, wenn man eine schwach saure Lösung des Tetramethyldiamidodiphenylmethans im Verhältnis ihrer Molekulargewichte herstellt und dieselbe elektrolysiert, die ganze Menge des gebildeten Sauerstoffes zur Oxydation des Tetramethyldiamidodiphenylmethans, desgleichen aller Wasserstoff zur Reduktion des Tetramethyldiamidobenzophenons verwendet wird, und dadurch ohne jede Gasentwicklung und mit vollständiger Ausnutzung der gesamten Energie des Stromes die Bildung des Hydrols vor sich geht.

Diese unsere Annahme wurde auch durch den Versuch vollkommen bestätigt.

Experimenteller Teil.

Reduktion des Tetramethyldiamidobenzophenons.

100 g Tetramethyldiamidobenzophenon wurden in 400 ccm 37 prozentiger Schwefelsäure aufgelöst und 1600 ccm Wasser zugegeben. Diese Lösung befand sich in einem Zweiliterbecherglas. Die Kathode bestand aus einem blankgeputzten Cylinder von sehr reinem Bleiblech mit einer Oberfläche von etwa 650 qcm, die Anode war ein Bleistreifen von 70 qcm Fläche. Die Elektrolyse erfolgte mit einer Stromstärke von anfänglich 7 Amp., welche allmählich auf 3 Amp. gebracht wurde, also einer durchschnittlichen Stromdichte von $D_{100} = 0{,}7$ Amp. bei einer Spannung von 3,5 bis 3,2 Volt. Die gesamte, durch den Elektrolyten geschickte Strommenge betrug etwa 28 Ampère-Stunden, das ist das $1\,{}^1/_2$ fache der Theorie. Nach dem Verdünnen mit Wasser auf 20 Liter wurde vorsichtig unter kräftigem Umrühren bis zur Blaufärbung der Lösung verdünnte Natronlauge zugesetzt, wobei noch etwa 2 g unverändertes Benzophenon ausfielen; dann wurde abfiltriert und zu der prächtig blauen Lösung bis zur schwach alkalischen Reaktion Natronlauge zugeben. Das hierdurch ausgefällte Hydrol wurde nach einigem Stehen abgenutscht und dann noch mit etwa 10 Liter Wasser nachgewaschen. Nach dem Trocknen stellte das so erhaltene Rohprodukt ein etwas grünlich gefärbtes Pulver dar, das, wie die Untersuchung ergab, etwa 91 % Hydrol enthielt, während der Rest die schon obenerwähnte Base, das Pinakon, bildete.

Darstellung der hochschmelzenden Base.

20 g Tetramethyldiamidobenzophenon wurden in 80 ccm 37 prozentiger Schwefelsäure (= 4 Mol) und 100 ccm Wasser gelöst. Als Kathode verwendeten wir eine Kupferelektrode von 60 qcm Oberfläche, während die Anode ein Platinblechstreifen war. Die Stromdichte betrug $D_{100} = 1{,}5$ Amp. Die Elektrolyse wurde bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt. Nach Durchgang des $1\,{}^1/_2$ fachen der theoretischen Strommenge wurde der Versuch unterbrochen und nach ziemlich starkem Verdünnen mit Wasser, mit Natronlauge ausgefällt, abgenutscht und tüchtig ausgewaschen. Nach dem Trocknen wurde der grünlich graue Körper fein zerrieben, in einen Soxhletschen Extraktionsapparat gebracht und das Hydrol mit Alkohol vollkommen ausgezogen. In der Extraktionshülse blieb ein reinweisser Körper in ziemlich grosser Menge zurück, der nach dem Trocknen ein Gewicht von 15 g besass, das ist 75 % des Ausgangsmaterials.

Derselbe ist in Alkohol unlöslich, ebenso in Wasser, dagegen sehr leicht löslich in heissem Benzol und krystallisiert daraus in schönen, farblosen, seidenglänzenden Nädelchen, die sich am Licht nach und nach gelb färben. Er besitzt einen Schmelzpunkt von 210° bis 211° und ist im stande, sich mit Anilin, Dimethylanilin u. s. w.

zu kondensieren. Seine Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1590 g Substanz ergaben 0,4414 g CO_2 — — 0,1111 g H_2O,

0,1458 g Substanz ergaben 13,5 ccm N bei 722 mm Barometerstand und 21,2° C.

$C_{34}H_{42}N_4O_2$ Ber. C 75,83 H 7,80 N 10,40,
Gef. „ 75,72 „ 7,72 „ 10,05.

Kondensation der Base mit Dimethylanilin.

10 g der Base wurden in 50 ccm 37 prozentiger Schwefelsäure und 40 ccm Wasser gelöst und 25 g Dimethylanilin zugegeben. Das Gemisch blieb über Nacht stehen und wurde dann am nächsten Tage noch drei Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Dabei schied sich ein schön gelber, krystallinischer Körper aus, während die Lösung eine intensiv grüne Farbe annahm.

Ein kleiner Teil dieser Krystalle wurde abgesaugt. Dieselben sind in Wasser sehr schwer, in überschüssiger Säure leicht löslich. Aus dieser Lösung fällt Ammoniak die Base schön weiss aus. Dieselbe ist in Aether sehr leicht löslich und kann daraus durch Zusatz von Alkohol grösstenteils wieder abgeschieden werden.

Die Lösung selbst wurde alkalisch gemacht und daraus mit Wasserdampf das überschüssige Dimethylanilin abgetrieben. Es blieben 8 g einer gelben, körnig-krystallinischen Masse zurück. Beim Extrahieren mit Alkohol ging ungefähr der vierte Teil in Lösung, krystallisierte aber beim Abkühlen wieder aus. Die Krystalle zeigten bei nochmaligem Umkrystallisieren einen Schmelzpunkt von 160° bis 165°.

Der in Alkohol unlösliche Teil besass nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol einen konstanten Schmelzpunkt von 240°. Die Lösung dieses Körpers in Salzsäure und Essigsäure färbte sich mit Bleisuperoxyd tief dunkelgrün. Weitere Versuche zur Identifizierung dieses Körpers wurden nicht unternommen.

Oxydation des Tetramethyldiamidodiphenylmethans.

10 g Tetramethyldiamidodiphenylmethan wurden in 18 ccm Schwefelsäure von 28° Bé und 500 ccm Wasser gelöst und diese Lösung so weit mit Natronlauge abgestumpft, bis sie nur mehr ganz schwach sauer reagierte. Die Elektroden waren zwei Bleibleche mit einer Oberfläche von je 110 qcm. Die Stromdichte betrug D_{100} etwa 1 Amp. Die Lösung, die während der Elektrolyse kräftig gerührt wurde, färbte sich sofort bei Stromschluss tiefblau. Nach Durchgang des Zweifachen der theoretischen Strommenge wurde der Elektrolyt in 4 Liter Wasser gegossen, mit Natronlauge das Reaktionsprodukt ausgefällt, nach einigem Stehen abgesaugt und kräftig nachgewaschen. Das so erhaltene Hydrol stellte nach dem Trocknen ein graubraunes, fast gar nicht verharztes Pulver dar.

Elektrolyse eines Gemenges von Tetramethyldiamidodiphenylmethan und Tetramethyldiamidobenzophenon.

27,0 g Tetramethyldiamidobenzophenon und 25,8 g Tetramethyldiamidodiphenylmethan wurden in 100 ccm 40 prozentiger Schwefelsäure und 500 ccm Wasser aufgelöst und als Elektrolyt verwendet. Die Elektroden bestanden aus Bleiblechen. Elektrolysiert wurde mit einer Stromdichte von 1 bis 2 Amp. pro Quadratdezimeter bei gewöhnlicher Temperatur, wobei die Spannung 3 bis Volt betrug. Nach Stromschluss konnte nicht die geringste Gasentwicklung wahrgenommen werden, erst als die theoretische Gasmenge den Elektrolyten passiert hatte, setzte die Gasentwicklung ein. Die Elektrolyse wurde hierauf noch kurze Zeit fortgesetzt und dann unterbrochen. Nach dem Ausfällen mit Natronlauge zeigte es sich, dass auch hier das Hydrol sich in sehr guter Ausbeute ohne merkliche Verharzung gebildet hatte.

(Eingegangen: 27. September.)

REPERTORIUM.

STAHL UND EISEN.

Der Prozess von Harmet zur Herstellung von Stahl direkt aus den Erzen. (Electrochem. and Metallurgist 1902, S. 93). Es wurde in dieser Zeitschrift schon über die Vorschläge von Harmet, welche die elektrische Eisendarstellung betrafen, berichtet. In einer zweiten Veröffentlichung bespricht Harmet eine Modifikation des früher veröffentlichen Verfahrens, wobei die gesamte Hitze elektrisch erzeugt und Kokes nur so viel eingeführt wird, als zur Bildung von

reduzierendem Gas notwendig ist. Die Fig. 236 und 237 zeigen die ganze Anordnung des Reduktionsapparates. *A* ist der Trockenapparat, in welchen das Erz und die Flussmittel eingeführt werden, um hier von Wasser, Kohlensäure und anderen flüchtigen Bestandteilen befreit zu werden, indem das Material durch Rotglut erhitzt wird. Die Verbrennungsgase müssen die ganze Masse passieren, ehe sie den Apparat verlassen. Das zur Rotglut erhitzte Material wird durch die Vorrichtung *5* in die Röhren *6* und *7* gestossen und gelangt von hier in die Trichter *8* und *9*, von wo es in den eigentlichen Reduktionsofen *B* abgelassen wird. Der Koks wird bei *17* vorgewärmt, bevor er in den Ofen gelangt, und das heisse Gemisch von Koks, Erz und Flussmittel geht nun langsam im Schacht nieder. Um eine vollständige Reduktion zu erzielen, bevor das Gemenge den Herd erreicht, werden die Gase, welche durch die Verbrennung der Koke entstanden sind, wenn sie den Schacht verlassen, aufgefangen und durch eine Gebläsemaschine *33* nochmals in den Tiegel bei *35* gepresst unter die Schlacke, wodurch die Kohlensäure in Gegenwart des rotglühenden Koks zu Monoxyd reduziert wird. Dieses Gas wirkt dann wieder als mächtig wirkendes Reduktionsagens.

Fig. 238 zeigt die Anordnung der Elektroden auf dem Herde. Es ist notwendig, dass dieselben immer in Berührung mit der Schlacke sind, was einerseits durch die Form des Herdes, anderseits aber auch dadurch erreicht werden muss, dass die Schlacke durch eine Lürmannsche Schlackenform *42* abfliesst und das Niveau des geschmolzenen Metalles durch einen Damm *40* zwischen dem Herde und dem Regulator *C* (Fig. 236) geregelt wird. Die Bedeutung des letzteren wurde schon früher erklärt.

von Kügelgen.

Fig. 236.

Fig. 237.

Fig. 238.

Der elektrische Prozess der Eisendarstellung nach Stassano. Von Dr. V. Lucchini. (La Chimica Industriale 4, 114, 131 und 145 [1902].) In dieser ausführlichen Arbeit giebt der Verf. zunächst in chronologischer Ordnung eine Uebersicht über die für die Eisengewinnung wichtigen elektrometallurgischen Erfindungen, welche dem Stassano-Prozess vorhergegangen sind, schildert dann allgemein die Verhältnisse, welche die Gewinnung des Eisens überhaupt beeinflussen, wie der Mangel an Kohlen die Aufmerksamkeit auf die Anwendung des elektrischen Stromes zur Erzeugung der thermischen Energie geführt hätte, und geht schliesslich nach diesen Ausführungen auf das Stassano-Verfahren selbst über.

Was nun die Form des Ofens anbetrifft, so hat sich der hohe, schachtförmige Apparat, wie er aus den Veröffentlichungen über den Stassano-Prozess bekannt ist, nicht bewährt. Nach vielen Versuchen kam Stassano dazu, mit der alten Ofenform ganz zu brechen und anstatt dessen zur Reduktion des Erzes und zur Raffination des Eisens einen elektrischen Ofen zu benutzen, welcher die Form eines Flammofens hat. Fig. 239

und 240 zeigen die Konstruktion eines solchen Ofens und die Anordnung der Elektroden.

Ein weiterer Fortschritt soll dadurch erreicht sein, dass der Ofen drehbar eingerichtet ist. Die Konstruktion geht aus den beistehenden Zeichnungen hervor (Fig. 241 u. 242). Der Verf. macht darauf aufmerksam, dass, wie Versuche in Darfo gelehrt haben, die Qualität der erhaltenen Produkte von besonderer Güte sei. Es seien hier die mitgeteilten Analysenresultate wiedergegeben.

Die Beschickung wird in untenstehendem Verhältnis zusammengestellt:

Fig. 239.

Fig. 240.

Eisenerz	1000 g,
Kalk	125 „
Kohle	160 „
Pech	120 „

Die Zusammensetzung dieser Materialien war nun folgende:

Erz

Fe_2O_3 =	93,02 %
MnO =	0,619 %
SiO_2 =	3,790 „
S =	0,058 „
P =	0,056 „

Kohle

C =	90,42 %
Asche =	3,88 „
Feuchtigkeit =	5,70 „

Fig. 241.

Fig. 242.

Pech

fester C =	59,20 %
Kohlenwasserstoffe =	40,50 „
Asche =	0,27 „

Kalk

CaO =	51,21 %
MgO =	3,11 „
SiO_2 =	0,90 „
Al_2O_3, Fe_2O_3 =	0,50 „
CO_2 =	43,43 „

	Probe I	Probe II	Probe III	Probe IV	Mittel	Mittleres Ausbringen
Fe	99,695	99,647	99,704	99,690	99,684	90,74
Mn	0,068	0,106	0,095	0,109	0,094	84,76
Si	0,021	0,048	0,022	0,028	0,029	98,87
S	0,108	0,075	0,062	0,046	0,061	38,38
P	0,024	0,005	0,025	0,013	0,017	71,42
C	0,084	0,120	0,092	0,113	0,102	82,75

Diese Beschickung wurde elektrisch geschmolzen und die erhaltenen Produkte der Analyse unterworfen. Die Analysen von vier verschiedenen, aus dieser Beschickung hergestellten Proben waren die in nebenstehender Tabelle angegebenen.

Zum Schluss seiner Arbeit führt der Verf. noch aus, wie sich die ökonomischen Verhältnisse gestalten, und äussert sich dahin, dass der Stassano-Prozess in Italien eine Zukunft haben müsse. von Kügelgen.

BRENNSTOFFELEMENTE UND VERWANDTE ELEMENTE.

Die Lösung des Problems, aus dem Vorgange der Verbrennung die ganze aus ihm zu erhaltende äussere Arbeit zu gewinnen, erscheint bekanntlich zur Zeit nur durch ein Brennstoff-Element möglich. So verlockend die Lösung dieses Problems angesichts der Thatsache erscheint, dass wir mittels unserer Dampfmaschinenanlagen nur etwa 8%, durch Explosionsmotoren etwa 12% der gesamten Verbrennungsenergie der Kohle als äussere Arbeit gewinnen können, so muss doch einschränkend daran erinnert werden, dass von den Gesamtkosten der Stromerzeugung grosser Werke zur Zeit nur etwa 15% auf Kohlenverbrauch kommen, während der Rest in Amortisation, Verzinsung, Unterhalt und dergl. besteht, dass es sich also für den Techniker bei dem Problem des Brennstoffelementes nicht sowohl darum handelt, eine Einrichtung zu schaffen, mit welcher an Kohle gespart wird, als sie so zu schaffen, dass die ganze Anlage besser ausgenützt wird, als es zur Zeit der Fall ist.

Die sich hier erhebende Hauptfrage nach der Grösse dieser maximalen Arbeit, welche bei der Verbrennung der Kohle erhältlich ist, hat Nernst bereits vor einiger Zeit (Theoretische Chemie, 3. Aufl., S. 639) durch eine Ueberschlagsrechnung beantwortet. Man kann sich nämlich die Vereinigung von C und O auf einem Umwege vorgehend denken, welcher durch die beiden Reaktionen dargestellt wird:

$$2\,CO + O_2 = 2\,CO_2 + A_1,$$
$$C + CO_2 = 2\,CO + A_2,$$

denn durch Addition beider Gleichungen folgt:

$$C + O_2 = CO_2 + A_1 + A_2,$$

wo A und A_2 die Arbeitswerte bedeuten, welche maximal, d. h. bei isotherm reversibler Leitung zu erhalten sind. Diese beiden Arbeitswerte aber, und somit die maximale Arbeitsleistung der Kohlenverbrennung, lassen sich bekanntlich aus den Gleichgewichtskonstanten K_1 und K_2 der beiden obigen Reaktionen ermitteln. Die Konstante K_1 des Gleichgewichts zwischen CO_2 und seinen Dissociationsprodukten CO und O ist seit langem (Deville, le Chatelier) für alle Temperaturen bekannt. Kürzlich fand nun auch Boudouard (Compt. rend. **128**, 824, 1524; **130**, 132), dass bei 1000° und Atmosphärendruck 99,3% CO und 0,7% CO_2 neben festem (amorphem) C koexistieren, woraus sich K_2 ergiebt.

Für 1000° beträgt somit die bei Vereinigung von 12 g Kohle mit Sauerstoff unter Atmosphärendruck zu Kohlensäure unter Atmosphärendruck in maximo erhältliche Arbeit:

$$A = A_1 + A_2 = RT \ln K_1 + RT \ln K_2$$
$$= 70625 \text{ cal.}$$

Die Wärmetönung der Reaktion beträgt bei Zimmertemperatur 97650 cal. und kann wegen der sehr nahen Gleichheit der Wärmekapazität von $C + O_2$ einerseits und CO_2 anderseits als unabhängig von der Temperatur angesehen werden. Demnach kann auch beim absol. Nullpunkt die Verbrennungswärme und somit die mit dieser für $T = 0$ zusammenfallende Arbeit als sehr nahe $= 97650$ cal. angesetzt werden. Danach lässt sich A für Zimmertemperatur interpolieren:

$$A = 97650 - \frac{(97650 - 70625)}{1273} 291 = 91470 \text{ cal.}$$

Die Verbrennungswärme der Kohle ist also bei Zimmertemperatur ziemlich vollständig in äussere Arbeit überführbar. — Es ergiebt sich gleichzeitig, dass das Kohlenelement der Zukunft einen um so geringeren Wirkungsgrad haben wird, bei je höherer Temperatur es arbeitet.

Aus dem erhaltenen Werte berechnet sich die E. K. des Kohlenelementes für Zimmertemperatur:

$$\pi_{C-CO_2} = \frac{91470}{4 \cdot 96540 \cdot 0{,}24} = 0{,}99 \text{ Volt,}$$

da bei dem Vorgange vier Aequivalente umgesetzt werden.

Was die E. K. der Verbrennung des Kohlenoxydes zu Kohlensäure betrifft, so ist dieselbe von Bucherer bereits vor längerer Zeit aus K_1 (s. o.) zu $\pi_{CO-CO_2} = 1{,}41$ Volt (E. T. Z. 1895, 502 u. 597) für 18° berechnet worden.

Die maximale Arbeit endlich, welche bei der unvollständigen Verbrennung der Kohle: $C + O = CO$ verfügbar ist, ergiebt sich aus der

Gleichung:

$$\pi_{C \rightarrow CO}\, 2F = \pi_{C \rightarrow CO_2}\, 4F - \pi_{CO \rightarrow CO_2}\, 2F$$

(vergl. Luther, Z. f. physik. Ch. **36**, 385) zu: $\pi_{C \rightarrow CO} = 0{,}57$ Volt.

Es zeigt sich also, dass das Element Kohlenoxyd-Sauerstoff eine beträchtlich höhere E. K. zu erzeugen im stande wäre, als das Element Kohle-Sauerstoff, wobei aber natürlich in ersterer Zelle der Kohlenkonsum für Erzeugung einer bestimmten Strommenge der doppelte sein würde von dem in letzterer Zelle. Die höhere E. K. spricht in gewissem Sinne zu Gunsten des Kohlenoxyd-Elementes, das wohl auch in technischer Hinsicht als das aussichtsvollere erscheinen dürfte. Denn Kohlenoxyd oder technisches Kraftgas und ähnlicher gasförmiger Brennstoff sind leicht frei von störenden Verunreinigungen zu erhalten, während die Verunreinigungen des Koks (die nichtleitende Kohle kann ja überhaupt kaum in Betracht kommen, noch weniger die kostspielige Gaskohle) der Verwendung in einem Brennstoffelemente der Zukunft sicherlich Schwierigkeiten bereiten würden (Borchers).

Die Misserfolge der bisherigen Versuche, ein Brennstoffelement von einiger Wirksamkeit, d. h. rascher Depolarisation und geringem inneren Widerstande, zu konstruieren, haben die Erfinderthätigkeit in letzter Zeit etwas eingeschüchtert. Ist ja doch zur Zeit der exakte Nachweis noch für keine der vorgeschlagenen Ausführungsformen, abgesehen vom Knallgaselement, geführt, dass die Verbrennung eines technischen Brennstoffes stromliefernd wirkt.

Demgemäss haben eine Anzahl Erfinder darauf verzichtet, die maximale Arbeit, welche mit dem Verbrennungsprozesse verbunden ist, als elektrische Arbeit zu erhalten, und man hat sich damit begnügt, Elemente mit Vorgängen zu ersinnen, welche durch Luftsauerstoff, resp. durch Kohle, ausserhalb der Zelle wieder rückgängig gemacht werden können, wobei vielfach auch nur die Regeneration der einen Elektrode vorgesehen wurde. Selbstverständlich ist mit solchem Verfahren stets ein Verlust an freier Energie verbunden (womit nicht im Widerspruch steht, dass die E. K. vieler durch C und O regenerierbarer Zellen höher ist als die des Kohlenelementes). Ein Verlust ist im allgemeinen auch dann vorhanden, wenn die Regenerierung in der Zelle selbst vorgenommen wird, da das Oxydationsmittel, um rasch regenerierbar zu sein, ein niedrigeres Oxydationspotential haben muss, also mit der Anode eine niedrigere Gesamtspannung geben wird als der Sauerstoff. Gleichwohl würde aber die Auffindung einer rasch regenerierbaren Kathode von einem Oxydationspotentiale, welches dem des Sauerstoffes ausreichend nahe liegt, eine recht glückliche Lösung des Problems des Brennstoffelementes bedeuten[1]). Das Gleiche gilt mutatis mutandis natürlich auch für die Anode.

Da sich das bei Bethätigung des Daniell-Elementes entstehende Kupfer und Zinksulfat

---

1) Streng genommen liegt die Sache so, dass bei gleichzeitiger Anwesenheit von Sauerstoff und einer oxydablen Lösung letztere so weit oxydiert wird, dass ihr Oxydationspotential gleich dem der Sauerstoffelektrode (1,12 Volt auf $H = 0$ bezogen) geworden ist. Bedeutet also ep das „elektrolytische Potential" einer Lösung an einer Elektrode (d. i. das sich dann einstellende Potential, wenn die Konzentration [oxyd.] der oxydierenden Molekülgattungen und die [red.] der aus ihnen entstehenden reduzierenden Molekülgattungen = 1 ist), so wird beim Gleichgewicht zwischen O und der Lösung

$$1{,}12\ \text{V.} = \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{[\text{oxyd.}]^{n'}}{[\text{red.}]^{n}} + ep$$

sein (siehe Haber, Zeitschrift für Elektrochemie 7, 1043).

Ist der Elektrolyt ein schwaches Oxydationsmittel, ep also klein, so wird die Gleichung nur dann erfüllt sein, wenn das logarithmische Glied sehr gross ist, wenn der Nenner des Bruches verschwindend klein geworden ist, mit anderen Worten, wenn die Lösung bis auf den letzten Rest des reduzierenden Bestandteiles oxydiert ist. Ist ep dagegen sehr nahe = 1,12 Volt, so wird das erste Glied nahe = 0, d. h. der Bruch unter dem Logarithmus wird nahe = 1: — Oxydationsmittel und das Produkt seiner Erschöpfung sind dann beide in endlicher Konzentration vorhanden.

Bei Bethätigung einer derartigen Elektrode mit unendlich kleinem Strome wird das Sauerstoffpotential von 1,12 Volt aufrecht erhalten bleiben, da bei Bildung der reduzierenden Substanz aus der oxydierenden der Wert des Bruches und damit der Wert der rechten Seite der Gleichung so gut wie ungeändert bleibt, indem die Oxydationswirkung des Sauerstoffes stets die Gleichgewichtskonzentration aufrecht erhält. Anders bei endlichen, resp technisch in Betracht kommenden Stromstärken. Hier wird bei Sauerstoffüberträgern mit niedrigem Oxydationspotential, bei welchem ep klein und infolgedessen die Gleichgewichtskonzentration [red.] verschwindend klein ist, letzterer Wert bei Stromschluss sofort ausserordentlich vervielfacht, wodurch das Elektrodenpotential beträchtlich sinkt, was dann allerdings günstig auf die Geschwindigkeit der Regeneration durch den Sauerstoff wirkt. Bei ep nahe gleich 1,12 Volt, in welchem Falle also [oxyd.] von derselben Grössenordnung wie [red.], ändert sich dagegen auch bei grösseren Stromstärken der Wert des logarithmischen Gliedes nicht merklich; die Elektrode erweist sich als ziemlich unpolarisierbar und bewahrt während der Bethätigung einen dem Sauerstoffpotential nahen Wert, und zwar einen um so näheren, je rascher die Regeneration der Lösung vor sich geht. Eine solche Lösung würde also einen vortrefflichen Katalysator für reversible Sauerstoffübertragung darstellen.

Die Geschwindigkeit der Regenerierung, wie die jeder Reaktion, nimmt mit steigender Temperatur ausserordentlich rasch zu. Eine rasche Regenerierung der Anodenkörper durch den Brennstoff könnte bei der Trägheit dieser Reaktion überhaupt nur bei hoher Temperatur stattfinden. Bedenkt man dazu, dass durch Erhöhung der Temperatur auch die Geschwindigkeit der Ionenbildung und der Diffusion, sowie die Leitfähigkeit erhöht wird, so scheint ein bei hoher Temperatur arbeitendes Brennstoffelement trotz seines etwas geringeren Wirkungsgrades grosse Chancen zu haben. Freilich wachsen aber die technischen Schwierigkeiten ausserordentlich mit der Temperatur (Heizung, Wärmeverlust, Diaphragmen).

mit Hilfe von Kohle und Sauerstoff wieder in Zink und Kupfersulfat zurückverwandeln lassen, so wäre auch das Daniell-Element in obigem Sinne als eine Vorrichtung zu verwenden, um — mit grossem Verlust an freier Energie — Kohle und Sauerstoff unter Erzeugung elektrischer Energie miteinander zu vereinigen. Mit Hinblick hierauf seien die Patente von Rufz de Lavison („Société d' Études des piles électrique" in Paris) erwähnt, welche ein Daniell-Element mit „Heissluftdepolarisation" (d. h. also Regenerierung von $Cu\,SO_4$ aus dem abgeschiedenen Kupfer mit Hilfe heisser Luft) schützen. (Vergl. die früheren Patente des Erfinders, Zeitschrift für Elektrochemie **6**, 459). Nach dem Englischen Patent 2748, 1899, hat die Zelle zwei Diaphragmen, also drei Flüssigkeitsräume, deren mittlerer sehr schwache Kupfersulfat- oder Säurelösung enthält und die Diffusion der Kathodenlösung zur Anode verhindern soll. An das Diaphragma, welches diesen Mittelraum von der Kathodenseite trennt, will der Erfinder einen Kupferrahmen anlegen, der mit dem Kupferpol in Verbindung steht und als eine Art Elektrode wirken soll, an welcher sich jede Kupferspur des Mittelraumes niederschlägt. Die so gebildete, kurzgeschlossene Konzentrationskette wird aber natürlich den Kupferrahmen alsbald in der Flüssigkeit des Mittelraumes zur Lösung bringen. Nach dem D. R.-P. 109845 und 112712, 1899, besteht die Kathode aus einem flachen, auf der schmalen Kante stehenden Kasten aus Kupferdrahtnetz, in welchen die heisse Luft von Zeit zu Zeit eingeblasen wird. An den Drahtnetzen liegen die Zinkplatten, in Pergamentpapier oder Asbest eingehüllt, an. Der Elektrolyt soll infolge der intermittierenden Thätigkeit der Luftpumpe zu guter Durchmischung kommen.

Prinzipiell ganz ähnlich ist die ältere Idee C. E. O'Keenans (Amer. Pat. 665368, 1899). Das nach Erschöpfung einer Zelle: Zink | Zinksulfat — Bleisulfat | Blei — vorhandene Schwammblei wird durch Autoxydation und nachheriges Eintauchen der Platte in Schwefelsäure stets wieder in das wirksame Bleisulfat zurückgeführt. Das Element könnte allerdings nur 0,4 Volt geben, d. i. 1 Volt weniger als bei Anwendung einer reversiblen Sauerstoffelektrode, so dass von Brennstoffen nicht einmal der Wasserstoff in einer Zelle mit Bleisulfatkathode oxydierbar wäre. Immerhin ist der Vorschlag dadurch interessant, dass hier die Sauerstoffübertragung sehr glatt erreicht ist; denn die Bleisulfat-Schwammbleielektrode ist einer der besten Depolarisatoren (wenn nicht der beste), welchen wir kennen, und seine Regeneration an der Luft geht — wenigstens bei frischen Platten — rasch vor sich.

Gänzlich verfehlt dagegen ist der Vorschlag des D. R.-P. 131596, 1900, von O. Zöpke. Kastenförmige Bleischwamm- und Bleisuperoxyd-Elektroden, deren Wand aus poröser Masse besteht, sollen durch Durchpressen von H, resp. O, beständig regeneriert werden. Der Erfinder vergass, dass man gerade umgekehrt durch Entladung eines Akkumulators Wasserstoff und Sauerstoff bereiten kann, und dass dieser letztere Vorgang als ein nicht umkehrbarer charakterisiert ist.

Kürzlich hat G. Rosset im Centralblatt für Akkumulatoren- und Elementenkunde **3**, 193, ein interessantes Element mit Regeneration des Depolarisators durch Luftsauerstoff beschrieben. Die Kathodenlösung ist Ammoniumcuprat $(NH_4)_2\,O_2\,Cu$, welches sich mit der unangreifbaren Kohlenelektrode in einem Diaphragma befindet. Die Anode ist die des Leclanché-Elementes, Zink in Chlorammoniumlösung. Bei Bethätigung bildet sich neben Zinkat Ammoniumcuprit $Cu_2\,O_2\,(NH_4)_2$ und Ammoniak (nicht Kupfer, das sich vielmehr in der Cupratlösung auflöst). Die Cupritlösung verwandelt sich nun an der Oberfläche der Zelle stets wieder unter dem Einflusse des Sauerstoffes der Luft in Cuprat[1]). Ein Element von 1 Liter Gesamtinhalt gab, im „Laboratoire central d'Électricité" in Paris untersucht, etwa 0,09 Amp. ununterbrochen während 33 Tagen = 47,7 Ampèrestunden. Die Entladungskurve zeigt folgende Tabelle:

Entladungen bei 10 Ω äusserem Widerstande.

Zeit nach Beginn Tage	Erste Entladung		Zweite Entladung mit demselben Depolarisator	
	Spannung	E. K.	Spannung	E. K.
0	0,99	1,23	0,91	1,195
1	0,80	0,93	0,79	0,897
2	0,77	0,87	„	„
3	0,74	0,85	0,75	0,87
5	0,71	0,83	0,72	0,85
7	0,68	0,81	0,685	0,83
21	0,58	0,79	„	„
26	0,55	0,78	„	„
33	0,30	„	„	„

Die Erschöpfung der Zelle war beide Male durch Erschöpfung des Zinks hervorgerufen. Leider wurde nicht gegen eine Elektrode konstanten Potentials gemessen. Wenn das „Atmungsloch" des Elementes bei der Arbeit verstopft wurde, so fiel die E. K. der Zelle, um sich nach Oeffnen wieder zu erholen (siehe nachstehende Tabelle).

Da das Element nur schwache, wenn auch sehr konstante Ströme liefern kann, so will der Erfinder drei solcher Zellen einem Akkumulator parallel schalten, welcher auf diese Weise konstant mit sehr geringem Strome geladen wird.

1) Es sei daran erinnert, dass auch Borchers in seinen Gaselementen Cupritlösung als CO- und O-Ueberträger (Zeitschr. f. Elektroch. **4**, 42) benutzt hat.

Zeit nach Beginn Tage	Spannung	E. K.	Bemerkungen
0	0,69	0,85	Atmungsloch verstopft.
1	0,66	0,83	„
2	0,64	0,82	Dasselbe wieder geöffnet.
3	0,66	0,84	„
4	0,67	0,84	„
5	0,68	0,84	„

An den Klemmen dieses Akkumulators kann dann beliebiger Strom abgenommen werden.

Der Vorschlag, elektrische Energie aus Kohle zu gewinnen, von H. Jone (Amer. Patent 677226, vergl. das Ref. S. 208), bei welchem sich die Gleichung $C + O_2 = CO_2$ aus der Summe von sechs komplizierten Reaktionsgleichungen, von welchen nur zwei elektromotorisch wirksam sind, ergiebt, ist als eine blosse Spielerei mit chemischen Formeln aufzufassen.

In dem Brennstoffelement, welches Dr. Kaiser (D. R.-P. 114740 und 115753, 1899) erfunden zu haben glaubt, wird der Brennstoff (Steinkohlenpulver, Petroleum, Leuchtgas) in einem alkalischen Elektrolyten suspendiert, bezw. in ammoniakalische Kupferlösung eingeleitet (Borchers!), in welcher sich eine Kohlenelektrode befindet. Als Oxydationsmittel soll eine Braunsteinkohlenelektrode, von einer Ferrihydrat-Eisenchloridlösung (eventuell sogar Aluminiumhydratchloridlösung!) umgeben, dienen. Die Lösung soll durch Einleiten von Luft regeneriert werden.

W. St. Rawson (D. R.-P. 114487, 1899, vergl. Engl. Pat. 24570, 1899, diese Zeitschr. 6, 459) ordnet bei Brennstoffelementen mit geschmolzenem Elektrolyten statt der Heizung von aussen, welche unökonomisch ist und das Batteriegefäss abnutzt, eine innere Heizung in der Weise an, dass ein Teil des gasförmigen Brennstoffes mit Luft im Innern der mit wärme-isolierenden Steinen ausgekleideten Zelle in einer Gebläseflamme verbrannt wird.

In O. Britzkes Kohlenoxyd-Sauerstoffbatterie mit geschmolzenem Bleioxyd als Elektrolyt (D. R.-P. 131893, 1900) befindet sich letzterer in feuerflüssigem Zustande in den Poren einer langen, niedrigen Asbestwand. Diese teilt einen langen, schmalen, oben geschlossenen Kasten aus wärmebeständigem, isolierendem Materiale in zwei Hälften. Die beiden Längswände des Kastens sind mit je einer Metallplatte, welche als Elektrode dient, belegt. Die schmalen Zwischenräume zwischen diesen Elektroden und der den Elektrolyten tragenden Asbestplatte werden von heissen, reduzierenden Gasen (Kohlenoxyd, Generatorgas, Naphtha, Petroleum), resp. von heisser Luft, durchstrichen. Eine Anzahl solcher Zellen sollen in einer Art gemauerten Ofens zu einer Batterie vereinigt werden. Bleioxyd als Elektrolyt von Brennstoffelementen ist übrigens bereits von Faraday vorgeschlagen worden. Abgesehen davon, dass unter Lokalwirkung der Brennstoff mit dem Bleioxyd reagiert (s. Haber, Techn. Elektrochemie, S. 183), ist die Leitfähigkeit der Gase viel zu gering. Auch dürfte es nebenbei sehr schwer sein, ein gegen schmelzendes Bleioxyd wirklich widerstandsfähiges Diaphragma zu finden.

Thermoelemente.

Rein energetisch betrachtet, ist der Vorgang im Thermoelement bekanntlich derselbe, wie in den Dampf- und Gasmaschinenanlagen, nämlich Wärmeübergang von höherer Temperatur zu niederer, und es ist der theoretische Nutzeffekt in beiden Fällen in gleicher Weise durch die Carnotsche Gleichung gegeben. Der Grund dafür, dass das Thermoelement trotz seiner idealen Einfachheit als technische Maschine bisher unbrauchbar geblieben ist, ist, abgesehen vom höheren Preise für gleiche Leistung und der grösseren Abnutzung, wesentlich der, dass der Wärmeverlust durch Leitung und der Arbeitsverlust durch Reibung (d. i. durch Joulesche Wärme) beim Thermoelement bis heute noch ausserordentlich viel grösser ist als bei der Dampfmaschine.

Fig. 243.

In Anbetracht der ökonomischen Bedeutung des Problems hat sich auch in letzter Zeit die Erfinderthätigkeit lebhaft mit Verbesserungsversuchen beschäftigt, von denen einige grösseres Interesse verdienen.

L. Gottscho (D. R.-P. 123146, 1899) will die Wärmeableitung von der heissen Lötstelle zur kalten dadurch verringern, dass er die heissen Lötstellen fast ganz in eine Wärmeschutzmasse einbettet, aus welcher die Metalle in Form dünner Drähte austreten und zur kalten Lötstelle geführt werden.

Bei J. Matthias (Amerik. Pat. 641214, 1898, 652436/7, 1899) füllen die mit Glimmer *l* (Fig. 243) isolierten Elemente die offene Seite einer Thonrinne *a* völlig aus. Während die nach innen gekehrten, miteinander verbundenen Spitzen benachbarter Elementkörper durch kalte, strömende Luft wirksam gekühlt werden, wird das

andere, flache Ende der Elemente von aussen durch eine möglichst billige Wärmequelle geheizt.

L. Bénier (Engl. Pat. 8985, 1901, D. R.-P. 132924, 1901) baut seine Thermobatterie aus einer Reihe Elektrodenplatten, *c* und *d*, und plattenförmigen, leitenden Heiz-, resp. Kühlkörpern, *a* und *b*, nach dem Schema auf:

. . . . *a c b d a c b d* . . . .

Die hohlen Körper *a* werden von Flammengasen, die gleichfalls hohlen Körper *b* von kalter Luft durchstrichen. Die Elektroden können auch aus eingestampften Pulvern bestehen. Der Strom wird an den beiden Enden der festverschraubten Säule abgenommen.

Nach dem Verfahren von B. Jones (D. R.-P. 116675, 1899, Engl. Pat. 24968, 1899) wird in die Windungen eines schraubenförmigen Körpers aus isolierendem Material (Fig. 244, 1) auf der einen Halbseite galvanoplastisch das eine Metall *e* (Fig. 244, 6) niedergeschlagen, darauf diese Schicht mit Wachs überzogen und auf der anderen Seite das andere Metall *e'* niedergeschlagen (Fig. 244, 7), dann wieder diese Schicht geschützt und die Metallschicht auf der anderen Seite nach Entfernung der Schutzschicht verstärkt u. s. f. (s. Fig. 244, 8 bis 11), bis der Schraubengang des Trägers mit einer Art Spirale völlig ausgefüllt ist, welche sich aus zwei Metallen zusammensetzt. Diese Körper werden dann in einen isolierenden Kern *d* (Fig. 244, 4) so eingelassen, dass die eine, nach innen gerichtete Reihe der Kontaktstellen erhitzt, die andere Reihe von aussen gekühlt werden kann.

Fig. 244.

Die Thermosäule von A. Langville (Engl. Pat. 12249, 1900, D. R.-P. 128856, 1900) hat, abgesehen von ziemlich zweckloser Kompliziertheit, noch den Uebelstand, dass sämtliche kalte Lötstellen der in Serie geschalteten Elemente durch das Wasser der Kühlwasserleitung kurz geschlossen sind.

Recht beachtenswert erscheint hingegen das Element von E. Hermite und C. F. Cooper. Becquerel hatte bereits 1827 gefunden, dass ein Thermoelement Schwefelkupfer-Kupfer oder -Neusilber 0,2 bis 0,3 Volt pro Paar giebt, wenn man die eine Kontaktstelle auf etwa 500° brachte. Edmund Becquerel (Compt. rend. 61, 146, 1866; Ann. de Chemie et Phys. [4] 8, 428) stellte das Schwefelkupfer (Cu_2S) durch Erhitzen von Kupferplättchen in Schwefeldampf und Umschmelzen des Produktes dar, fand aber, dass aus verschiedenen Stücken zusammengesetzte Elemente sehr verschiedene elektromotrische Kräfte gaben, und dass insbesondere durch mehrfaches Umschmelzen bei hoher Temperatur die Stücke ihre Wirksamkeit fast völlig verloren. Ruhmkorff erzielte eine gleichmässigere elektromotorische Kraft durch einen geringen Zusatz von Schwefelantimon zum Schwefelkupfer.

Die Erfinder stellen nun nach dem D. R.-P. 129563, 1901, Schwefelkupferröhren als Elementkörper in der Weise dar, dass Stücke möglichst reinen Rotkupfers im bedeckten, zur Rotglut erhitzten Tiegel der Einwirkung von Schwefeldämpfen ausgesetzt werden, wobei sich das Kupfer, von aussen anfangend, bis tief ins Innere in Schwefelkupfer umwandelt. Die so entstandene dickwandige Röhre lässt sich leicht vom unverändert gebliebenen Kupfer abziehen. Nach D. R.-P. 132476, 1901, derselben Erfinder wird das Schwefelkupfer erst umgeschmolzen und in Formen gegossen. Die so erhaltenen Barren werden bei Rotglut mit Schwefeldampf behandelt und schliesslich unter Luftabschluss bei heller Rotglut entschwefelt. Diese Stücke haben relativ geringen Widerstand und durchaus gleichmässige elektromotorische Kraft. Ein Zusatz von 1 bis 5 % Schwefeleisen soll von Nutzem sein. Das Engl. Patent 2835, 1901, beschreibt den Aufbau des Elementes (s. Fig. 245). Der Kupfersulfürkörper *d*, dessen Herstellung aus dem Kupfer aus der Abbildung oben links hervorgeht, wird an beiden Enden mit je einem „Compound"-Draht, d. i. einem mit Kupferdraht *g* umsponnenen Messingdraht *h* umwunden und die so vorbereitete Röhre nochmals im Schwefeldampf erhitzt, wobei das Kupfer des Drahtes sich in Sulfür verwandelt, welches um den Messingdraht, diesen einhüllend, herumschmilzt, und gleichzeitig mit dem Sulfür der Röhre verschmilzt. An dem so entstandenen Element: Messing — Kupfersulfür — Messing wird die

eine Kontaktstelle mittels des eisernen Stabes *o* und Mantels *m* von aussen und innen geheizt und vor Wärmeabgabe durch die Schutzmasse *u* geschützt. Die andere Lötstelle bleibt kalt. Das Messing kann, wenn auch weniger gut, durch Neusilber, Platin, Silicium- oder Chromeisen ersetzt werden. Es sei bemerkt, dass auch bei dieser Konstruktion bei der beträchtlichen Wärmeableitung durch das Kupfersulfürstück und dem grossen Widerstande des Sulfürs von einer ökonomischen Wärmeausnutzung nicht die Rede sein kann. Auch ist Oxydation und Auflockerung der heissen Stelle zu befürchten. Immerhin dürfte das Thermoelement in Anbetracht seiner hohen E. K. grössere Beachtung verdienen.

Fig. 245.

Mugdan.

PATENTNACHRICHTEN

für die elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Patenterteilungen.

Erteilt am 6. Oktober 1902:

Salvén, Grängesberg, Schweden, Verfahren zur Verhinderung der Zerstreuung und Abschwächung der Kraftlinien bei magnetischen Erzscheidern mit längs den unmagnetischen Wänden des Scheideraumes bewegten Magneten. Nr. 137095 vom 19. 12. 01. Kl. 1b.

Engelhorn, New York, Konzentrierapparat. Nr. 136996 vom 11. 5. 01. Kl. 12a.

Kaufmann, Aachen, Apparat zur Ausführung des Verfahrens zur Hochkonzentration spezifisch schwerer Laugen gemäss Patent 129871. Nr. 136871 vom 14. 1. 02. Kl. 12l.

Oehler, Offenbach a. M., Verfahren zur Darstellung von Natriumsulfat und konzentriertem Chlorwasserstoffgas. Nr. 136998 vom 20. 4. 01. Kl. 12l.

Pictet, Genf, Verfahren zur Darstellung gemischter Anhydride aus Salpetersäure und Essigsäure oder deren höheren Homologen. Nr. 137100 vom 28. 3. 02. Kl. 12o.

Luckow, Köln, Verfahren zur Herstellung von Elektroden für elektrische Sammler. Nr. 137076 vom 12. 10. 99. Kl. 21b.

Girlot, Jumet, Belg., Verfahren und Vorrichtung zur Erhitzung von Arbeitsstücken im elektrolytischen Bade. Zus. z. Pat. 130947. Nr. 137077 vom 9. 7. 01. Kl. 21h.

Mond, London, Verfahren und Apparat zur Gewinnung von brennbaren Gasen und Ammoniak aus wasserreichen oder bituminösen Brennstoffen. Nr. 136884 vom 10. 8. 01. Kl. 26a.

Erste elektrochemische Kunstanstalten, Storr und Stein, Berlin, Verfahren zur Herstellung von Kunstverglasungen und ähnlichen musivischen Arbeiten. Zus. z. Pat. 127353. Nr. 137048 vom 14. 9. 01. Kl. 32b.

HOCHSCHUL- UND PERSONAL-NACHRICHTEN.

Berlin. Die Akademie der Wissenschaften bewilligte für Beschaffung einer Präzisionswage an Geheimrat Professor Landolt-Berlin 4500 Mk.; an Professor von Groth-München als Beihilfe für seine vorbereitete „Chemische Krystallographie" 1800 Mk.

Brünn. Privatdozent Dr. V. Novak (böhmische Universität Prag) wurde zum a. o. Professor der allgemeinen und technischen Physik an der böhmischen Technischen Hochschule ernannt.

Göttingen. Professor Bohlmann giebt sein Lehramt für Versicherungsmathematik auf, um in die Lebensversicherungs-Gesellschaft New York einzutreten.

Innsbruck. Zum o. Professor für Chemie wurde a. o. Professor K. Brunner von der deutschen Universität Prag ernannt.

Jena. Das von der Carl Zeiss-Stiftung erbaute neue physikalische Institut ist der Benutzung übergeben worden.

Lemberg. a. o. Professor L. Syroczynski (Bergbau) wurde zum o. Professor ernannt.

Marburg. Professor E. Schmidt wurde die Flückiger-Medaille für Verdienste um die Pharmacie verliehen.

München. Privatdozent Dr. Willstätter wurde zum a. o. Professor der Chemie ernannt.

Münster. Dem Professor der Chemie Dr. Salkowski wurde das Prädikat Geheimrat verliehen.

Petersburg. Professor N. Menschutkin ist von der Universität zu der neuen Technischen Hochschule übergetreten und wurde Dekan der elektrometallurgischen Abteilung. Der Lehrstuhl für anorganische Chemie an der Universität ist durch Professor Faworsky besetzt.

Prag. Privatdozent Dr. Tuma in Brünn wurde zum a. o. Professor für Physik an der deutschen Technischen Hochschule ernannt. — Ebendort erhielt Professor Puluj den Lehrstuhl für Elektrotechnik.

Wien. Professor Boltzmann wurde zum Ehrendoktor der Universität Christiania ernannt. — P. Cohn habilitierte sich für pharmazeutische Chemie.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie (früher Deutsche Elektrochemische Gesellschaft).

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Landtagsabgeordneten Dr. H. T. Böttinger, Elberfeld, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Bunsen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit, und zwar nach dem Auslande unter Kreuzband, nach dem Inlande ohne solches, wie bei Tageszeitungen. Die Nachlieferung fehlender Nummern ist deshalb im Inlande möglichst bald bei der Bestell-Postanstalt nachzusuchen, ebenso ist diese — wie auch die Geschäftsstelle — von Adressenänderungen zu benachrichtigen. Etwaige weitere Mitteilungen über fehlende Hefte, insbesondere vom Auslande, sind an die Geschäftsstelle zu richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Adressenänderungen.

Nr. 627. Hammerschmidt, jetzt: Frankfurt a. M., Oberweg 29, III.
„ 806. Burger, jetzt: Darmstadt, Kiesstrasse 64.
„ 860. Wilke, jetzt: Heidelberg, Plöck 5, II.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT
FÜR
ELEKTROCHEMIE.

Herausgegeben

von der Deutschen Bunsen Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie
(früher Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft)

unter Leitung von

Prof. Dr. R. ABEGG-Breslau.

Verlag von WILHELM KNAPP in Halle a. S.

Nr. 46. | 13. November 1902. | VIII. Jahrgang.

Die Zeitschrift für Elektrochemie erscheint wöchentlich einmal an jedem Donnerstag im monatlichen Umfang von etwa 8 Bogen. Das Abonnement kostet vierteljährlich Mk. 5,—. Für Mitglieder der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft kostenfrei. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post (Post-Zeitungs-Katalog Nr. 8485), sowie die Verlagsbuchhandlung von Wilhelm Knapp in Halle a. S., Mühlweg 19, entgegen; Inserate werden für die dreigespaltene Petitzeile mit 30 Pfg. berechnet. Bei Wiederholungen tritt Ermässigung ein.

Die Adresse der Redaktion für Manuskripte u. s. w. ist: Professor Dr. R. Abegg, Breslau, Kaiser Wilhelmstrasse 70. Alle **geschäftlichen Zusendungen** werden an Herrn Privatdozent Dr. H. Danneel, Aachen, Theresienstrasse 19, erbeten. Von Originalarbeiten werden, wenn andere Wünsche **auf den Manuskripten** oder **Korrekturbogen** nicht geäussert werden, den Herren Autoren 25 Sonderabdrücke zugestellt.

Inhalt des sechsundvierzigsten Heftes.

Namen- und Sach-Register.

(Fortsetzung umseitig.)

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 46. 13. November 1902. VIII. Jahrgang.

DIE GEWINNUNG METALLISCHEN CALCIUMS.

Von *Kurt Arndt*.

(Mitteilung aus dem elektrochemischen Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule zu Berlin.)

Borchers und Stockem haben kürzlich[1]) ein Verfahren mitgeteilt, metallisches Calcium durch Elektrolyse zu erhalten. Derselbe Zweck lässt sich in einem noch einfacheren Apparate erreichen.

Ich nahm einen eisernen Tiegel und bedeckte seine Innenwand mit Chamotte, die mit etwas Wasser zu einer plastischen Masse angerührt war. Auf den Boden wurde noch eine Schicht Flussspat gegeben und 24 Stunden an einem warmen Orte getrocknet.

Als Anode diente ein Kohlenstab, als Kathode ein dicker Eisendraht, der bis auf etwa 4 cm von seinem unteren Ende von einem Porzellanrohr umgeben war. Die nebenstehende Fig. 246 zeigt die getroffene Anordnung. Zur Kühlung wurde der Tiegel einfach auf einen grossen Eisenklotz gesetzt. Zur Verflüssigung des allmählich eingetragenen wasserfreien Chlorcalciums diente ein Lichtbogen, der zwischen der Anode und einem, ebenso wie der Eisenstab mit dem negativen Pol verbundenen, in freier Hand gehaltenen Kohlenstab gezogen wurde, bis der Strom durch das Bad ging. Die Stromstärke wurde nun auf 20 bis 25 Ampère gehalten, so dass die Masse in ruhigem Flusse blieb.

1) Zeitschr. f. Elektroch. **8**, 757 (1902).

Nach dem Zerschlagen der Schmelze erhielt ich metallisches Calcium in wohlgeschmolzenen grösseren Stücken, die sich leicht hämmern und feilen liessen. An frischen Flächen ist das Metall fast weiss, läuft aber rasch gelblich an.

Fig. 246.

Der Bruch ist körnig, wie auch Matthiessen angiebt.

Die Analyse eines möglichst blank gefeilten und rasch gewogenen Stückes ergab 0,1 % *Si*, 99 % *Ca*. Eisen und Aluminium war nicht vorhanden.

Charlottenburg, 11. Oktober 1902.

(Eingegangen: 12. Oktober.)

GEFÄSSE AUS GESCHMOLZENEM QUARZ.

Seit kurzem ist es der Firma Heraeus in Hanau, wie bereits auf der Würzburger Versammlung mitgeteilt, gelungen, in einem Knallgasofen Bergkrystall so zu schmelzen, dass er sich zu chemischen Geräten verschiedener Formen verblasen lässt. Neuerdings hat die Firma in Verbindung mit der Firma Dr. Siebert & Kühn in Cassel die Fabrikation solcher Gefässe aufgenommen. Die umstehende Fig. 247 giebt die Abbildung einer Reihe Gefässe wieder, die der Redaktion zur Ansicht vorgelegen haben. Trotz der Schwierigkeit der Bearbeitung ist die Form der Gefässe und die Gleichmässigkeit derjenigen geblasener Glasgefässe nicht wesentlich unterlegen. Allerdings scheint es sich noch nicht erreichen zu lassen, dass mit Sicherheit kleine Bläscheneinschlüsse vermieden werden.

Einige Vorzüge dieser kostbaren Gefässe vor gläsernen sind, dass sie weder hygroskopisch noch wasserlöslich sind, so dass sie mit Vorteil für solche Zwecke Verwendung finden könnten, bei denen ein Raum absolute Trockenheit erhalten soll, und bei Leitfähigkeitsmessungen äusserst verdünnter Lösungen, wo ihre Unlöslichkeit von wesentlichem Nutzen ist.

Ob sie übrigens gegen Lösungen von Aetzalkalien vollständig unempfindlich sind, wäre noch zu prüfen.

Schliesslich sind Quarzgefässe gegen plötzliche Temperaturänderungen wegen des minimalen Ausdehnungskoëffizienten ihres Materials anscheinend völlig unempfindlich. Ein der Redaktion freundlichst zur Verfügung gestelltes Kölbchen von 25 ccm Inhalt wurde im Gebläse auf Rotglut erhitzt, und sodann aus einer

Spritzflasche Wasser hineingespritzt oder dasselbe in rotglühendem Zustande unter die laufende Wasserleitung gehalten, ohne irgend welchen Schaden zu erleiden.

Ersterer Versuch ist übrigens ein sehr hübsches Demonstrationsmittel der Leidenfrostschen Erscheinung, die man auf diesem Wege wohl auch in Projektion einem Auditorium vorführen kann. Nach Versuchen der fabrizierenden Firma sind die Gefässe bis ungefähr 1400° erhitzbar, ohne in merklichem Maasse weich zu werden, so dass ihre Form stabil bleibt. Sie würden sich aus diesem Grunde vorzüglich zur Messung von Dampfdichten bis zu solchen Temperaturen eignen.

Hinzugefügt sei, dass es sogar gelungen ist, aus geblasenem Quarz vollständige Thermometer mit ganz enger Kapillare und aufgeschmolzenem Schutzrohr herzustellen. Die Kapillaren sind jedoch noch kaum genügend kalibrisch zu ziehen möglich. Die Firma Dr. Siebert & Kühn in Cassel betreibt diese Versuche in Verbindung mit Heraeus weiter.

Die Preise der abgebildeten Geräte bewegen sich zwischen 20 und 50 Mk., dürften jedoch, sobald sich allgemeines Interesse für die Geräte zeigt, so dass sie in grösserem Maassstabe hergestellt werden können, erheblich niedriger werden.

Für physikalische Zwecke wäre von Interesse festzustellen, ob sich Platinelektroden einschmelzen lassen und somit die Gefässe für Vakuumröhren (siehe Würzburger Versammlung, diese Zeitschrift **8**, Heft 33, S. 591) verwendbar sind. Wie wir hören, besteht die berechtigte Hoffnung, dass alle diejenigen Gefässe aus Bergkrystallglas hergestellt werden können, welche man seither aus gewöhnlichem Glas vor der Glasbläserlampe anfertigte.

Fig. 247.

Der thätigen Firma darf man zu ihrem schönen Erfolge ebenso Glück wünschen, wie der Wissenschaft und Technik für dieses neue wertvolle Hilfsmittel der Forschung. Red.

BERICHT ÜBER DIE 74. VERSAMMLUNG DEUTSCHER NATURFORSCHER UND ÄRZTE IN KARLSBAD.

21. bis 27. September 1902.

Die 74. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in einer Stadt, die für die letzteren eine besondere Anziehungskraft hat, wird wohl in dem Gedächtnis der Teilnehmer einen bleibenden Platz finden. Denn es wurde hier in Karlsbad eine derartige Gastfreundschaft geübt, wie in einer anderen Stadt schwer zu finden sein dürfte, so dass man versucht ist, sich die Frage zu stellen: War denn eigentlich nicht zu viel geboten? Einem jeden Teilnehmer wurde Freiquartier und sonst alle Bequemlichkeiten, die man sich nur denken kann, verschafft. Zwei prächtige Festschrift-Bände wurden einem jeden überreicht. Ausflüge nach verschiedenen Orten bei herrlicher Witterung gab es jeden Tag, wodurch sich eine Erklärung dafür finden lässt, dass die Abteilungssitzungen nicht allzu reichlich besucht waren. Dann gab es ein Buffet; an drei Stellen — im Stadtpark, in der Sprudelhalle und im Hotel Pupp — konnte man, wenn es gelungen war, überhaupt an das Buffet zu kommen, allerhand Getränke und Speisen — wieder gratis — geniessen, was auf manche — man bedauert, es sagen zu müssen — einen besonderen Eindruck zu machen schien und eine merkliche Nachwirkung hinterliess.

Aus den allgemeinen Sitzungen.

Der sehr lange Vortrag von Herrn Hofmeister-Strassburg über den „Aufbau des Eiweissmoleküls" hat durch den im Saale herrschenden Lärm in dem Maasse gelitten, dass er zum grössten Teil ziemlich unverständlich war. Der Vortragende brachte eine grosse Reihe Formeln und Tabellen bei, die über die wahrscheinliche Struktur dieses Körpers Auskunft haben geben sollen. Es schien, dass das Molekulargewicht des Hämoglobins z. B. zu etwa 16000 gesetzt werden muss, und dass das Eiweiss aus etwa 125 Kernen von der allgemeinen Gestalt — $(NH-CH-CO)_n$ — mit verschiedenen Seitenketten besteht). Auf den näheren Inhalt des wohl interessanten Vortrages kann leider nicht eingegangen werden.

Weiter nahm Herr Voller-Hamburg das Wort und sprach $2^1/_4$ Stunden über die „Grundlagen und Methoden der elektrischen Wellentelegraphie". Man konnte nicht umhin, zu staunen, dass Marconi, der doch ausserordentlich viel auf diesem Gebiet geleistet hat, nur eben erwähnt wurde. Uebrigens schien der Vortragende nicht einmal an die Richtigkeit von Marconis zweifellos festgestellten Angaben zu glauben. Slaby und Braun wurde dagegen alle Ehre angethan, und ein grosser Teil des Vortrages handelte über die Vorteile des einen ihrer Systeme gegenüber dem anderen.

Zwei Tage später folgte eine Gesamtsitzung beider Hauptgruppen, bei welcher Gelegenheit Herr Suess-Wien einen höchst interessanten Vortrag über „Das Wesen der heissen Quellen" hielt. Der berühmte Geolog erklärte in meisterhafter Weise die verschiedenen Anschauungen über die Art der Entstehung von intermittierenden und kontinuierlich wirkenden heissen Quellen und wurde nach Beendigung seines Vortrages mit grossem Beifall begrüsst.

Herr Meyerhoffer-Berlin besprach „die chemisch-physikalische Beschaffenheit der Heilquellen". Der Vortrag war wegen seiner ganz elementaren Natur sehr allgemeinverständlich. Es wurde die Meinung ausgesprochen, dass vielleicht nicht nur die im Wasser enthaltenen Salze die Wirksamkeit des Wassers verursachen, sondern dass vielleicht auch noch irgend etwas Kolloïdales, katalytisch Wirkendes, dazu beitragen kann.

Herr Ruff-Karlsbad las sodann einen Nekrolog auf David Becher, den „Karlsbader Hippokrates", 1725 bis 1792.

Auf der letzten allgemeinen Versammlung sprach aus dem uns interessierenden Gebiet Herr von Miller-München. Er führte in ausserordentlich interessanter Weise aus, welche Dienste heute die Naturkräfte, hauptsächlich fliessendes Wasser, für die Entwickelung der Elektrotechnik leisten.

Ausser der Thätigkeit der allgemeinen Versammlungen ist noch zu erwähnen eine gemeinschaftliche Sitzung der naturwissenschaftlichen Hauptgruppe unter Vorsitz des Herrn Nernst.

Das Verhandlungsthema war der „Kreislauf des Stickstoffes". Die beiden Referenten, Koch-Göttingen und Remy-Berlin, sprachen über Bodenbakterien und Stickstoff-Frage, resp. Stickstoffbindung durch Leguminosen. Wie man erwarten konnte, wurde die Frage nur vom landwirtschaftlichen Standpunkt aus betrachtet. Nach Schluss der beiden Vorträge begann eine ziemlich lebhafte Diskussion, bei welcher Herr Ostwald die Gelegenheit benutzte, seine Ansichten über die Bedeutung der Energetik auszusprechen.

Abteilung Physik.

Die erste Sitzung fand am Montag, den 22. Sept., nachmittags unter Vorsitz des Herrn Hofrats Professor von Lang-Wien statt.

Den ersten Vortrag, „Ueber eine neue, nach der Kapillarwellenmethode ausgeführte Bestimmung der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten" hielt Herr Grunmach-Berlin. Es war dieser ein kurzer Bericht über eine Arbeit, zu deren Ausführung der Verfasser von der Aichungskommission aufgefordert war. Die Methode bestand darin, dass durch eine vertikal stehende Stimmgabel, welche an den Enden mit Platin, resp. Stahlspitzen versehen war, dauernde Wellen in der betreffenden Flüssigkeit erregt wurden. Besonderes Gewicht wurde auf die genaue Ermittelung der Wellenlänge (λ), sowie auf die kontinuierliche Erneuerung der Flüssigkeitsoberfläche gelegt, da es sich gezeigt hat, dass, falls die Oberfläche nicht fortwährend im status nascendi erhalten wurde, die Oberflächenspannung mit der Zeit stetig abnahm. Eine vollkommen reine Oberfläche wurde nun durch Anwendung, in etwas abgeänderter Weise, der Röntgenschen Doppeltrichtermethode erzielt. Zur Bestimmung der Wellenlänge hat Verf. ein besonderes, von ihm entworfenes Mikrometermikroskop, welches sehr genaue Einstellung gestattet, benutzt. Die Oberflächenspannung (α) wurde nun nach der wohlbekannten Kelvinschen Formel berechnet. Es ist

$$\alpha = \frac{n^2\lambda^3\sigma}{2\pi} - \frac{g\lambda^2\sigma}{4\pi^2},$$

wo n die Zahl der Schwingungen pro Sekunde und σ die Dichte bedeuten. Erhalten wurden z. B. folgende Werte:

Für Hg nach 0 Minuten . . . $\alpha = 0{,}501$,
„ „ „ 30—60 Minuten . $\alpha = 0{,}413$,
„ „ „ Tagen . . . . $\alpha = 0{,}33$,
„ H_2O . . . . $\alpha = 0{,}077$,
„ absoluten Alkohol . . . $\alpha = 0{,}021$.

Bei Alkohol nahm α mit der Zeit zu, wahrscheinlich durch Absorption von Wasser, doch war die absorbierte Menge nicht aräometrisch (!) nachweisbar.

Der Temperaturkoëffizient von α wurde nicht bestimmt, und alle Messungen beziehen sich auf 18°. Betont wurde auch noch, dass, vielleicht durch Eintauchen der Stahlspitze, α eine kleine Aenderung hätte erleiden können, wegen der anhaftenden Luftschicht. Es wurden noch Messungen an russischem und amerikanischem Oel, sowie an verschiedenen Lösungen von H_2SO_4 in H_2O mitgeteilt.

Den nächsten Vortrag hat Herr Lecher-Prag gehalten. Er hatte als Thema die „Schirmwirkung der Gase gegen elektrische Schwingungen". Behandelt

wurde der seit schon beinahe 200 Jahren bekannte elektrodenlose Glimmstrom. Durch Anwendung einer besonders genialen Einrichtung, die im wesentlichen in einer Art Ruhmkorffschen Apparates bestand, aber die hier nicht näher beschrieben werden kann, ist es Verf. gelungen, einige sehr interessante Thatsachen aufzufinden. Es stellte sich heraus, dass das Verhältnis von Strahlung in Luft zu Strahlung im Vakuum von dem Druck, sowie von der Funkenstrecke, die in den Stromkreis eingeschaltet war, abhängig sei. Die Beobachtung von Trowbridge, dass der Widerstand einer Funkenstrecke von der Schlagweite unabhängig sei, stellte sich als falsch heraus. Ferner fand Verf. im Gegensatz zu Bouty, dass Gase, auch ohne zu leuchten, den Strom leiten können. Interessant war noch die Beobachtung, dass unter Umständen ein Vakuum mehr Strahlen absorbiert als trockne Luft. Es konnte nun auch mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit der Schluss gezogen werden, dass bei einer Höhe von 54 bis 78 km über der Erdoberfläche, also bei einem Luftdruck von etwa 0,05 mm, die Luft durch ultraviolette Strahlen kolossal ionisiert sein muss und daher ein sehr guter Leiter der Elektrizität. Der Vortrag enthielt noch sehr viel Interessantes, auf dessen Einzelheiten kann aber hier nicht eingegangen werden.

Herr Warburg-Berlin berichtete „über leuchtenden elektrischen Wind". Durch eine Spitzenentladung in Stickstoff kann unter Umständen ein Wind erzeugt werden, der sich als gelbliche Wolke wahrnehmen lässt. Dieser Wind führt nur eine ganz geringe Menge Elektrizität mit sich. Das Nachleuchten in einem mit Stickstoff gefüllten Rohr konnte nicht dann erzeugt werden, wenn durch Elektrolyse eine kleine Menge Natrium in das Gefäss hineingebracht war, wodurch natürlich der vorhandene Sauerstoff weggeschafft wird.

Dienstag, den 23. September. Die Vormittagssitzung wurde gemeinschaftlich mit der Abteilung 4 (Chemie) abgehalten, mit Herrn Warburg als Vorsitzender. Vorträge lieferten die Herren Schaum-Marburg a. L.), Billitzer-Wien, Grimsehl-Hamburg, Traube-Berlin und Marckwald-Berlin.

Herr Schaum machte eine Reihe interessanter Mitteilungen „über den photographischen Negativprozess". Der Vortrag wurde durch Vorführung zahlreicher Photographieen erklärt. Folgende Thatsachen konnten festgestellt werden:

1. Dass die Lichtempfindlichkeit einer Platte von der Korngrösse des Bromsilbers abhängig ist;

2. dass die Entwicklung einer beleuchteten Platte nur an gewissen Stellen anfängt, und zwar meistenteils an den grösseren Körnern;

3. Die Anzahl infizierter Körner pro Quadratcentimeter ist von der Beleuchtungsdauer ziemlich unabhängig.

Die gefundene Thatsache soll zu Gunsten der Ostwaldschen Theorie sprechen.

Wurde nun eine Platte sehr lange exponiert, so konnte sie durch Behandlung mit Ammoniumpersulfat wieder brauchbar gemacht werden. Die Solarisation ist kein Entwicklungsphänomen, sondern bloss ein Beleuchtungsphänomen.

Herr Billitzer sprach über „Kolloïdale Metalle". Es ist ihm gelungen, durch Anwendung eines mit dem betreffenden Metall bedeckten Drahtes als Kathode, kolloïdale Lösungen von *Cu*, *Zn* und *Fe* darzustellen. Er konnte nur die Spannung zwischen Kolloïd und Lösung messen. Er will die kolloïdalen Erscheinungen dadurch erklären, dass das Vorhandensein einer Doppelschicht zwischen Kolloïd und Lösung angenommen wird. Die Flüssigkeit hätte dann eine Ladung. Diese konnte durch Zusatz von verschiedenen Substanzen geändert und auch deren Vorzeichen umgekehrt werden.

Herr Grimsehl gedachte, durch Ausführung von Beobachtungen „über den Voltaschen Fundamentalversuch", dessen Mechanismus etwas aufzuklären. Wie bekannt, wird der Volta-Effekt gewöhnlich durch das Vorhandensein von Sauerstoff zu erklären versucht. Herr Grimsehl meinte nun, da dieser Effekt auftrat, obwohl Wasserstoff, Stickstoff oder CO_2 als umgebendes Medium benutzt war, sowie auch im Vakuum, dass Sauerstoff ausgeschlossen war. Dies ist aber nicht der Fall, da schon minimale Mengen genügend sind, um den Effekt hervorzurufen. Herr Grimsehl zweifelt also an elektro-chemischer Ursache, sowie an thermischer, und stellt sodann eine Theorie auf, um auf die Energiequelle Klarheit zu verschaffen. Wir brauchen nicht weiter auf diese Hypothese einzugehen.

Der Berichterstatter möchte auf die vor ganz kurzem erschienene Abhandlung von Sir Oliver Lodge (Beiblätter **26**, 874 [1902]) aufmerksam machen, wo, wie es scheint, eine klare und einwandsfreie Erklärung des Volta-Effektes gegeben wird.

Herr Traube hatte einen „Beitrag zur Theorie von van der Waals" zu liefern. Es handelte sich nur um die Anwendung der gewöhnlichen van der Waalsschen Formel auf den festen Aggregatzustand, unter Berücksichtigung der neuen Arbeiten von Th. Richards. Es konnten verschiedene Beziehungen von Härte, Schmelzpunkt, Siedepunkt, latente Verdampfungswärme, zum inneren Druck aufgestellt werden.

Herr Marckwald hielt einen Vortrag mit Demonstrationen über „das radioaktive Wismut". Neues wurde wenig mitgeteilt, das noch nicht in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft erschienen ist, doch war es äusserst interessant und auch lehrreich, die Eigenschaften dieser radioaktiven Substanzen selbst vor Augen zu sehen. Wie bekannt, ist es Herrn Marckwald auf elektrochemischem Wege gelungen, durch Eintauchen von *Bi*-Stäbchen in eine Lösung von radioaktivem Wismut den aktiven Körper zu entfernen. Ganz rein konnte dieser Körper nicht erhalten werden. Das Oxyd ist aber ziemlich leicht flüchtig und nicht im Wasserstoffstrom reduzierbar. Das Element sieht Verf. als nächstes Homolog zu Tellur an. Die ausgesandten Strahlen sind von den Becquerelstrahlen verschieden. Sie werden schon durch ganz dünnes Seidenpapier, sowie durch Aluminiumblättchen, sehr abgeschwächt. Sie bringen das ZnO zum Phosphoreszieren, aber nicht Uran, sind also in dieser Beziehung von den Radiumstrahlen verschieden. Ein $BaPt(CN)_4$-Schirm wird aber von beiden gleichartig angeregt.

Interessant ist noch die Beobachtung, dass Diamanten auch phosphoreszieren, wenn sie der Wirkung dieser Strahlen unterworfen sind, SiO_2, Glas und andere Edelsteine dagegen nicht. Hier wäre also eine leicht ausführbare Methode vorhanden, um die Echtheit von Diamanten prüfen zu können.

Die Sitzung nachmittags wurde zusammen mit Abteilung 1 (Mathematik) abgehalten. Vorsitzender Herr Franz Meyer-Königsberg.

Direktor Archenhold (Treptower Sternwarte) in „einer neuen Darstellung des Einflusses der Sonnenflecke auf die Erdatmosphäre" wies darauf hin, dass man nicht nur die Anzahl der Sonnenflecke, sondern auch deren Abstand von der Sonnenmitte in Betracht ziehen muss. Denn ein Fleck am Sonnenrande würde offenbar weniger Einfluss als ein Fleck in der Mitte haben. Die Wolfsche Formel für die Sonnenzahl müsste also dementsprechend modifiziert werden.

Herr Kaufmann-Göttingen übernahm sodann das Wort, um über Versuche, die er über „die elektromagnetische Masse des Elektrons" gemacht hat, zu berichten. Diese Versuche sind schon teilweise durch den Vortrag des Herrn Giesel auf der IX. Versammlung der Bunsen Gesellschaft (siehe diese Zeitschrift **8**, 579) bekannt geworden. Es ist also kaum notwendig, die Versuchsanordnung nochmals zu beschreiben. Das Resultat der Untersuchungen ist äusserst merkwürdig. Denkt man sich eine Kugel, die geladen ist, dann die Kugel weggenommen wird; es bleibt die Ladung übrig. In diesem Sinne kann das Elektron aufgefasst werden. Es ist also die Trägheit des Elektrons nur durch seine Ladung und nicht seine Masse bedingt.

An diesen Vortrag schloss sich unmittelbar der von Herrn Abraham-Göttingen über „die Prinzipien der Dynamik des Elektrons". In diesem Referat hat Verf. die Gleichungen aufgestellt, welche Herr Kaufmann experimentell geprüft hat. Die Behandlung war rein mathematisch und lässt sich im kurzen nicht wiedergeben. Bemerkt mag nur sein, dass die so erhaltenen Resultate aus den Lorentzschen Grundsätzen abgeleitet wurden. Interessant war, dass sich der Radius eines Elektrons zu etwa 10^{-13} cm ergab.

Der nächste Tag brachte wenig von Interesse für den Elektrochemiker. (Vorsitzender: Herr Voller.) Herr Dwelshauvers-Dery-Lüttich machte im Namen des Herrn Professor de Heen zwei Mitteilungen über „eine neue Theorie der Wimhurstschen Maschine", und „über einen besonderen Fall von Induktion". (Diese sind schon veröffentlicht in Bull. de l'Acad. roy. de Belgique 367—387 [1902].) Es handelt sich um folgende Beobachtung. Wird durch eine schnelle Bewegung ein isolierter Körper in der Nähe eines geladenen Körpers, oder in entgegengesetzter Richtung, geführt, so wird jener Körper die gleiche, resp. die entgegengesetze Ladung erhalten. Die Anwendung auf die Wimhurstsche Maschine ist ohne weiteres klar. Der besondere Fall von Induktion besteht darin, dass, wenn man ein Metallrad auf einem festen Körper reiben lässt, ein Strom erzeugt wird, der nicht thermoelektrischen Ursprungs sein soll, da er sofort aufhört, wenn man die Reibung unterbricht.

Herr Max Wien-Aachen trug „über die Empfindlichkeit des menschlichen Ohres für Töne verschiedener Höhe" vor. Der Vortrag war wohl von grossem physiologischen Interesse und verursachte eine lebhafte Diskussion. Auf den Inhalt einzugehen, kann hier verzichtet werden.

Herr Straubel-Jena machte zwei optische Mitteilungen: 1. betreffs des „Zusammenhanges zwischen Absorption und Auflösungsvermögen". Behandelt wurden Linse, Prisma, sowie die Kombination beider. 2. „Ueber einen allgemeinen geometrischen Satz der Optik und dessen Anwendung" auf die Photometrie und Dioptrik der Atmosphäre.

Die letzte Sitzung fand am Donnerstag Nachmittag, mit Herrn Lecher als Vorsitzender, statt.

Herr Dessauer berichtete sehr kurz über die „Regulierung der Durchdringungskraft der X-Strahlen durch Variation des Ladungspotentials der Anionen". Die Variation wurde durch Einführung einer variablen Funkenstrecke als Nebenschluss erreicht.

Herr von Schrötter-Wien gab eine „Demonstration eines Apparates zur Bestimmung der chemischen Lichtintensität". Das lichtempfindliche Papier wurde durch ein Uhrwerk für eine bestimmte Zeit der Strahlung ausgesetzt und dann weitergezogen. Das Ganze war in ein Aluminiumkästchen, welches mit kleinen Schlitzen versehen war, eingeschlossen.

Den letzten Vortrag hielt Herr Kotzauer-Wien. Das Thema war die „Ursächliche Entwicklung der Naturerscheinungen, und die Entwicklung derselben im Weltall aus zwei Grundstoffen". Der Vortrag verursachte vom Anfang bis zum gewaltsamen Ende grosse Heiterkeit und kann als allgemein unverständlich bezeichnet werden. Gesprochen wurde von Feuerball, Elektrizität, Kometen, grünen Pflanzen, Silikaten, und alles durcheinander. In einer Rezension von Herrn Ostwald in der Zeitschr. f. phys. Chem. über einen Band der Fortschritte der Physik stand einmal irrtümlich statt kosmische Physik — komische Physik. Die Zeit scheint nun gekommen zu sein, dass wir eine solche Branche haben müssen, um Themata, wie das obige, in diese Kategorie einschliessen zu können.

Es folgten nun einige Demonstrationen, und zwar von Herrn Voller-Hamburg: Der Slabysche und Braunsche Apparat zur Wellentelegraphie;

Herrn Wien: Ein mechanisches Modell zur Braunschen Methode der Wellentelegraphie;

Herrn Straubel: Ein Interferenzapparat der Firma Zeiss in Jena zur Beobachtung des Fizeauschen Phänomens.

Herr Grimsehl hatte auch seine Apparate, welche er für seine Versuche über den Volta-Effekt gebraucht hatte, aufgestellt und erklärt.

Die Sitzungen wurden damit geschlossen.

G. Rudorf, B. Sc. (London).

Abteilung Chemie.

In der Abteilung für Chemie wurden folgende physikalisch-chemisch interessante Vorträge gehalten:

Hasslinger-Prag: Ueber künstliche Diamanten. Es ist schon mehrmals vermutet worden, dass die Abscheidung von Diamanten in bituminösen Schiefern darauf zurückzuführen sei, dass gelöster Kohlenstoff beim Erkalten der geschmolzenen Massen sich in Krystallform ausgeschieden habe. Einen ähnlichen Vorgang im Laboratorium nachzuahmen, hat Verfasser einer Schmelze von der Zusammensetzung:

SiO_2	40,3 %	Fe_2O_3	7,30 %
Al_2O_3	9,45 „	MgO	21,1 „
K_2O	0,9 „	CaO	3,48 „
Na_2O	4,93 „		

1 bis 2 % Kohlenstoff zugesetzt. Das Thermitverfahren liefert alsdann beim Behandeln der erkalteten Schmelze mit Fluorammonium und Aufschliessen mit Schwefelsäure als Rückstand eine feinpulverige Masse, deren Körner, unter dem Mikroskope betrachtet, aus kleinen Oktaëder-Krystallen bestehen.

In diesen kann man nur Diamant oder Spinell zu sehen haben. Dass es thatsächlich kleine Diamanten sind, dafür spricht ihre Härte (es gelingt, Rubin mit ihnen zu ritzen), ihr Lichtbrechungsvermögen und ihre Fähigkeit, ohne Hinterlassung eines Rückstandes zu verbrennen. Die Krystalle sind wasserhell, erreichen aber nur die Grösse von 0,05 mm.

Pribram-Czernowitz: Ueber ein neues Element. Vortragender hat aus dem Minerale Orthit ein Element isoliert, dessen Spektrum, wie Exner und Haschek gefunden haben, von sämtlichen bekannten abweicht. Es besitzt drei charakteristische Linien, eine im Rot, eine im Blau und eine im Orange. Das neue Element, Austrium, besitzt das Atomgewicht 170 bis 175, dürfte also im periodischen Systeme zwischen Indium und Thallium einzureihen sein, konnte jedoch noch nicht in völlig reinem Zustande isoliert werden. Bei der Elektrolyse einer essigsauren Lösung liefert es an der Kathode bräunliche, glänzende Krystallblättchen.

H. Goldschmidt-Christiania: Ueber Katalyse. Vortragender hat die Chlorierung von Nitrobenzol bei Gegenwart von Metallchloriden studiert und gefunden, dass sie eine Reaktion erster Ordnung ist, dass $SnCl_4$ eine träge, $AlCl_3$ eine glatte, $FeCl_3$ aber die bei weitem grösste Beschleunigung herbeiführt und dass die Geschwindigkeitskonstante im übrigen immer proportional der Konzentration des Katalysators ist (der selbst seine Konzentration nicht ändert). Auch die Friedel-Krafftsche Reaktion (Anisol, Benzylchlorid und Chloraluminium) erwies sich als eine erster Ordnung und die Geschwindigkeit einfach proportional der Konzentration des $AlCl_3$. Vortragender vermutete nun, dass die Beschleunigung auf die Abspielung gewisser Nebenreaktionen zurückzuführen sei, und studierte einen ähnlichen Fall: Die Reduktion von Nitrobenzol durch Schwefelwasserstoff, in der Hoffnung, diese Frage entscheiden zu können. Diese letztere Reaktion wird durch Zusatz von Natron ganz erheblich beschleunigt. Ist nun diese Katalyse der blossen Anwesenheit von Natron zuzuschreiben, und spielt sich die Reaktion noch direkt zwischen Schwefelwasserstoff und Nitrobenzol ab, so muss die Reaktionsgeschwindigkeit der Formel:

$$V = K C_{\text{nitrobenzol}} C^{n}_{SH_2} C_{SH'}$$

folgen.

Verdoppelung der SH_2-Konzentration muss hier die Geschwindigkeit vergrössern.

Die Katalyse kann aber auch einer Vermehrung der SH'-Ionen zuzuschreiben sein, indem sich $NaSH$ bildet, welches sich nach:

$$XNO_2 + 6 NaSH = X \cdot NH_2 + 2 H_2O + 3 Na_2S_2,$$
$$3 Na_2S_2 + 3 H_2S = 6 NaSH + 3 S \text{ u. s. w.}$$

mit überaus grosser Geschwindigkeit spontan zurückbilden kann. In diesem Falle wird aber die Geschwindigkeitskonstante der Formel:

$$V = K C_{XNO_2} C_{SH'}$$

folgen müssen, und da die Rückbildungsgeschwindigkeit des $NaSH$ bei jeder SH_2-Konzentration den anderen Reaktionsgeschwindigkeiten gegenüber noch überaus gross sein muss, wird die Geschwindigkeit von der SH_2-Konzentration soviel wie unabhängig.

Hier haben wir also zwei Konsequenzen, deren experimentelle Prüfung möglich ist, und die uns die Entscheidung der gestellten Frage ermöglichen.

Die Versuche haben nun ergeben, dass die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von der SH_2-Konzentration ist. Es ist also hier gelungen, die Existenz einer Zwischenreaktion durch rein physikalisch-chemische Betrachtungen zu konstatieren.

J. H. van't Hoff-Charlottenburg: Die künstliche Darstellung von Kaliumborit.

Will man ein Doppelsalz, z. B. Kainit ($MgSO_4 KCl$ $3 H_2O$), darstellen, löst beide enthaltenen Salze dazu auf und lässt auskrystallisieren, so gelangt man nicht zum Ziele, sondern es fällt K_2SO_4 aus. Die Bedingungen zur Darstellung eines solchen Doppelsalzes sind dann erst gegeben, wenn sämtliche Löslichkeitskurven in Gegenwart der verschiedenen Salze bekannt sind. Aus einer solchen graphischen Darstellung ist dann direkt zu entnehmen, unter welchen Bedingungen das gesuchte Salz gewonnen werden kann. Nach dieser Methode hat Vortragender bereits eine Reihe von Doppelsalzen hergestellt, und es gelingt ihm, durch Anwendung der gleichen Prinzipien eine Reihe von Mineralien ebenfalls aus den entsprechenden bestimmten Lösungen unter ganz bestimmten Bedingungen auskrystallisieren zu lassen. Eine Schwierigkeit bietet nur die Langsamkeit der Bildung, welche zu Verzögerungserscheinungen führt, die um so grösser sind, je grösser die Valenz der Säuren- und Metallradikale sind, die das Doppelsalz enthält.

Ladenburg: Ueber Ozon.

Vortragender hat das Molekulargewicht des Ozons auf zwei Wegen neu bestimmt; erstens durch fraktionierte Destillation aus flüssiger Luft, indem er den Ozongehalt durch Messung der Ausströmungsgeschwindigkeit sowie durch vergleichende Wägungen mit reinem Sauerstoff bestimmt, und zweitens, indem er einen Ballon

mit ozonhaltiger Luft füllt, wägt, unter Terpentinöl bekannten spezifischen Gewichtes öffnet, und nach völliger Absorption des Ozons abermals wägt. Im Mittel wurde so nach der ersten Methode

Molekulargewicht O_3: 47,2,
nach der zweiten „ „ : 47,8 (theor. 48)
gefunden.

Das Ozon wurde aus reinem Sauerstoff hergestellt, tiefe Temperatur und bestimmte Stromstärken begünstigen seine Bildung.

In der Diskussion erwähnt Nernst, dass die Begünstigung der Ozonbildung bei bestimmter Stromstärke wohl darauf zurückzuführen sei, dass der verwendete Induktor bei dieser Stomstärke eben am besten arbeite.

Wagner-Leipzig: Zur Isomerie der Cyanverbindungen.

Bekanntlich liefern Cyanverbindungen mit Jodalkylen unter gewissen Bedingungen Nitrile, unter veränderten Bedingungen aber Isonitrile, und es ist schon mehrmals eine Umlagerung der Salze als Ursache dieser Verschiedenheit vermutet worden. Vortragendem ist es als erstem gelungen, diese Isomerie von Cyanverbindungen nachzuweisen. Neben $AgCN$ erhält er eine Verbindung $AgAg(CN_2)$, welche als Salz der Silbercyanwasserstoffsäure $HAg(CN)_2$ aufzufassen ist, welcher auch Stoffe der Form $C_2H_5Ag(CN)_2$ entsprechen. Das erste Salz entsteht durch Zersetzen von Kaliumsilbercyanid mit verdünnter Schwefelsäure, das zweite aus Kaliumsilbercyanid und Silbernitrat.

Das monomolekulare Cyansilber ist rein weiss, das bimolekulare etwas gefärbt und lichtempfindlicher. Nach der Siedepunktsmethode wurden die Molekulargewichte bestimmt:

$AgCN$ 134
$AgAg(CN)_2$ . . . etwa 268.

Auch in der Löslichkeit finden sich Verschiedenheiten, das monomolekulare $AgCN$ ist löslicher, immerhin schwerer löslich wie $AgCl$. In Ammoniak lösen sich beide Salze mit ausserordentlich verschiedener Geschwindigkeit auf.

Analog bestehen neben $HgCl_2$ Verbindungen $Hg HgCl_4$, die wohl als Abkömmlinge der Säure H_2HgCl_2 aufzufassen sind, ähnlich neben $Cu(OH_2)$, $CuCu(OH)_4$ ein Derivat der Verbindung $H_2Cu(OH)_2$ und dergl. mehr.

Panzer-Wien: Ueber den Einfluss des Lichtes auf die Oxydation von Arsen an feuchter Luft.

Arsenspiegel, wie man sie bei der Arsenbestimmung im Marshschen Apparat erhält, verschwinden in kurzer Zeit, wenn sie offen am Sonnenlicht liegen, während sie im Dunkeln monatelang unverändert bleiben. Zur genaueren Untersuchung hat Vortragender Arsenspiegel in verschiedenen Röhren eingeschmolzen und findet, dass der Spiegel unter Hinterlassung eines ganz schwachen, weissen Belages verschwindet, wenn die Röhre mit feuchtem Sauerstoff gefüllt ist, der weisse Belag besteht aus arseniger Säure. Dagegen bleibt der Spiegel monatelang bestehen: in einer Wasserstoffatmosphäre (feucht), in einer Sauerstoffatmosphäre bei Gegenwart von P_2O_5, und im Dunkeln. Wir haben es also mit einer langsamen Oxydation zu thun, die durch Licht und Feuchtigkeit katalysiert wird.

Meyerhoffer-Berlin: Ueber tetragene Doppelsalze.

Salze, die, wie Kainit, aus vier Radikalen bestehen, nennt man tetragene Doppelsalze (im Gegensatze zu trigenen). Obgleich nur wenige Beispiele dieser Art untersucht worden sind, lassen sich schon gewisse allgemeine Regeln angeben. Das Doppelsalz besteht aus einem Salzpaare, das eine doppelte Umsetzung erleiden kann, also reciprokes Salzpaar genannt wird; es kann zwei oder drei gesättigte Lösungen geben, die an den Bodenkörpern

$$MgSO_4 + KCl + MgCl_2$$
resp. $$MgSO_4 + KCl + K_2SO_4$$

gesättigt sind. Diese gesättigten Lösungen müssen immer bestehen; im übrigen müssen immer mindestens zwei Bodenkörper vorhanden sein, $MgSO_4 + KCl$ ist jedoch als Bodenkörper ausgeschlossen, suchen wir ihn herzustellen, so fällt K_2SO_4 aus. Während gewöhnliche Doppelsalze bloss eine Bildungs- und Umwandlungstemperatur besitzen, enthält das tetragene Doppelsalz deren mindestens zwei oder drei; es muss sich also bei zwei verschiedenen Temperaturen bilden können. Auch hier zeigt es sich, dass mit zunehmender Wertigkeit der Radikale immer grössere Verzögerungs- und Uebersättigungserscheinungen auftreten, ein Umstand, der die Bestimmung der Bildungs- und Umwandlungsprodukte empfindlich erschwert.

Haben wir es z. B. mit Kainit zu thun, so müssen für die Lösung die Gleichungen

$$C_K = C_{Cl},$$
$$C_K = C_{Mg}$$

erfüllt sein. Verf. nennt dies die Charakteristik der Lösung. Wenn aber der Bodenkörper nicht bestehen bleibt, sondern sich weiter z. B. Langbeinit abscheidet, dann kann die Charakteristik der Lösung nicht mehr fortbestehen. Wir hatten $C_{Cl} = C_{SO_4}$, fällt aber Langbeinit aus, so wird $C_{Cl} > C_{SO_4}$. Fällt Kainit und Langbeinit aus, so bleibt $C_K = C_{Mg}$, wenn aber noch ein dritter Körper ausfällt, verschwindet auch die letzte Gleichung, die Charakteristik der Lösung ist nicht mehr vorhanden.

R. Wegscheider: Ueber die Veresterung unsymmetrischer Dikarbonsäuren. Die Untersuchung des Einflusses der Konstitution organischer Verbindungen auf ihre Reaktionsfähigkeit (genauer auf ihre Reaktionsgeschwindigkeiten) kann im allgemeinen auf zwei Arten geschehen. Entweder vergleicht man die Reaktionsgeschwindigkeiten von Verbindungen, welche die reaktionsfähige Gruppe nur einmal enthalten (z. B. einbasische Säuren), oder man untersucht Verbindungen, welche die reaktionsfähige Gruppe zweimal (oder mehrmals) in verschiedener Stellung enthalten (z. B. unsymmetrische Dikarbonsäuren); in letzterem Falle drückt sich der Einfluss der Konstitution auf die Reaktionsgeschwindigkeiten in dem Mengenverhältnis der nebeneinander entstehenden Isomeren aus.

Die Untersuchung der Veresterung unsymmetrischer Dikarbonsäuren hat ergeben, dass der Einfluss der

Konstitution auf die Veresterung nicht allgemein mit der Stärke (der elektrolytischen Dissocierbarkeit) der Karboxyle in Zusammenhang gebracht werden kann. Wohl aber tritt ein solcher Zusammenhang bei bestimmten Darstellungsmethoden von Estern, und zwar bei der Einwirkung von Alkyljodiden auf saure Salze und von Alkoholen auf Säureanhydride auf. Bei diesen Reaktionen wird in unsymmetrischen Dikarbonsäuren überwiegend das stärkere Karboxyl verestert. Dagegen lässt sich die Veresterung der freien Säuren mit Alkoholen und HCl nicht mit der Stärke der Karboxyle in Zusammenhang bringen. Denn mittels der letzterwähnten Reaktion erhält man z. B. aus der Kampfersäure jene Estersäure, in der das stärkere Karboxyl verestert ist, aus der Hemipinsäure dagegen ganz überwiegend jene Estersäure, in der das stärkere Karboxyl frei geblieben ist. Aehnliches gilt für die Veresterung bei Gegenwart von H_2SO_4 oder bei Abwesenheit von Mineralsäuren, sowie für die Verseifung der Neutralester mit Alkalien. Bei den letztgenannten Reaktionen ist also die Stärke der Karboxyle, oder, was auf dasselbe herauskommt, die negativierende Wirkung des Substituenten nicht ausschlaggebend. Die einfachste Annahme ist die, dass bei den letztgenannten Reaktionen eine andere (und nur eine) Eigenschaft des Substituenten wirksam ist. Diese zweite Eigenschaft ist von V. Meyer als Einfluss der Raumerfüllung aufgefasst worden. Man kann sie „sterische Wirkung" nennen; es ist übrigens sehr zweifelhaft, ob sie mit der Raumerfüllung allgemein identifiziert werden darf.

Hiernach müssen die unsymmetrischen Dikarbonsäuren in zwei Klassen zerfallen, in solche, bei denen das stärkere Karboxyl das mit HCl schwerer veresterbare ist (Hemipinsäure, 3-Nitrophtalsäure, Brom-, Nitro- und Oxyterephtalsäure, Phenylbernsteinsäure), und in solche, bei denen das stärkere Karboxyl das mit HCl leichter veresterbare ist (Kampfersäure, 4-Oxyphtalsäure). Bei den Säuren vom Hemipinsäuretypus liefert die Einwirkung von Alkoholen auf die freien Säuren eine andere Estersäure als Hauptprodukt, als die übrigen erwähnten Methoden; bei den Säuren vom Kampfersäuretypus ist es die Halbverseifung des Neutralesters, welche eine andere Estersäure liefert als die übrigen Methoden. Die Beobachtungen stehen bisher in der grossen Mehrzahl der Fälle mit dieser Auffassung im Einklang. Doch finden sich unzweifelhafte Ausnahmen (Einwirkung von Methylalkohol auf Phenylbernsteinsäureanhydrid, Verseifung der Neutralester der 4-Oxyphtalsäure und Oxyterephtalsäure). Diese Ausnahmen nötigen zu Einschränkung der Annahme, dass bei jedem Reaktionstypus nur eine bestimmte Eigenschaft der Substituenten maassgebend ist. Vielmehr superponieren sich die negativierende und die sterische Wirkung (bei verschiedenen Reaktionen in verschiedenem Maasse) und ausserdem sind noch andere Konstitutionseinflüsse zu berücksichtigen. Hierdurch wird das Problem des Einflusses der Konstitution auf die Reaktionsgeschwindigkeit ein sehr verwickeltes. Man muss daher vorläufig mit einfachen Regeln zufrieden sein, selbst wenn sie nur für bestimmte Körperklassen, und da nicht ausnahmslos, gelten.

R. Wegscheider: Ueber die Veresterung von Sulfonsäuren und Sulfokarbonsäuren. Bei der Veresterung von Säuren, welche eine Karboxylgruppe und eine Sulfogruppe enthalten, handelt es sich nicht, wie bei den unsymmetrischen Dikarbonsäuren, um zwei gleichartige saure Gruppen, deren verschiedene Reaktionsgeschwindigkeit durch die Beschaffenheit der übrigen Teile der Molekel bestimmt wird. Vielmehr sind die sauren Gruppen selbst ungleich; es wird daher die Natur der sauren Gruppen selbst den Verlauf der Veresterung bestimmen. Ein Einfluss der übrigen Teile der Molekel kommt erst in zweiter Linie in Betracht. Hervorstechende Unterschiede der Sulfogruppe von der Karboxylgruppe sind u. a. folgende. An der Sulfogruppe ist die Veresterungsgeschwindigkeit mit Alkoholen und HCl gegenüber der Verseifungsgeschwindigkeit sehr klein. Die Verseifungsgeschwindigkeit durch Wasser ist bei Sulfonsäureestern viel grösser, als bei vergleichbaren Karbonsäureestern; Wasserstoffionen wirken nicht als beschleunigende Katalysatoren. Sulfonsäureester werden durch Alkohole rasch verseift. Demgemäss erhält man aus Sulfokarbonsäuren bei Gegenwart von Alkoholen jene Estersäure, in der das Karboxyl verestert ist; die gleiche Estersäure entsteht aus den Neutralestern durch Wasser oder Alkohol. Die Estersäuren mit freier Karboxylgruppe wurden bisher nur durch Einwirkung von Jodalkylen auf die sauren Silbersalze bei Ausschluss von Wasser und Alkoholen erhalten. Die Versuche betrafen die Methylester der *m*- und *p*-Sulfobenzoësäure, sowie der *o*-Nitro-*p*-Sulfobenzoësäure.

Neubauer-Basel: Ueber das Verhalten ungesättigter Verbindungen gegen Osmiumtetroxyd. Osmiumtetroxyd, das ein wasserhelles Salz vorstellt, schwärzt sich sofort bei der Gegenwart ungesättigter Verbindung. Vortr. hat diese Reaktion in Gemeinschaft mit Langstein in zahlreichen Fällen erprobt und gefunden, dass wir an Osmiumtetroxyd ein empfindliches Reagens auf Doppelbindungen gewonnen haben, das auf reduzierende Verbindungen, wie Aldehyd, nur äusserst träge (in einer Viertelstunde) oder gar nicht (z. B. mit Ameisensäure) reagiert und sich dadurch vorteilhaft von den bisherigen Reagentien unterscheidet. J. B.

LITTERATURÜBERSICHT.

(B. f.) = Besprechung folgt.

Wissenschaftliche Elektrochemie.

Americ. Journ. of Science **15**, Heft 82, 237—248.
J. Olsen. Experimental Investigation into the Existence of Free Ions in Aqueous Solutions of Electrolytes. (B. f.)

Zeitschr. f. angew. Chemie **15**, Heft 41, 1049—1068
Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker. Geschäftliche Sitzung. Bericht der Patentkommission des Vereins u. s. w.

ib. Heft 42, 1081—1089. J. Brode. Die Gesetze vom chemischen Gleichgewicht und den Reaktionsgeschwindigkeiten und ihre Anwendung auf die Fabrikation des Schwefelsäureanhydrids.

Physikalische Zeitschr. **4**, Heft 1b, 25—80. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte. Bericht.

Electrical World and Eng. **40**, Heft 14, 531—533. J. A. Mathews. Metallic Conduction and the Constitution of Alloys. Verf. beschreibt Versuche, die einen Zusammenhang der Leitfähigkeit von Legierungen mit der Atomkonzentration der Metalle in den Legierungen wahrscheinlich machen. (B. f.)

Comptes rendus **135**, Heft 13, 485—492. Berthelot. Nouvelles expériences sur la limite d'intensité du courant d'une pile qui correspond à la manifestation d'un débit electrolytique exterieur, apparent dans un voltamètre. (B. f.)

ib. 493—497. Moissan und Holt. Préparation et proprietés d'un nouveau siliciure de vanadium. Wenn man ein Gemisch von Silicium und Vanadinoxyd, letzteres im Ueberschuss, im elektrischen Ofen erwärmt, so erhält man ein Gemisch zweier Silicide VSi_2 und V_2Si. Das letztere liess sich bisher schwer gewinnen, da es sich bei zu langem Erhitzen zersetzt. Verf. geben einige neue Methoden an, um das Silicid V_2Si in reinem Zustande zu erhalten, und beschreiben die Eigenschaften desselben. H. D.

L'Électricien **23**, Heft 615, 233. A. Leduc. Electrolyse de mélange de sels. Aus Comptes rendus.

ib. 234—235. P. Boley. Sur les différences de potentiel au contact. Aus Comptes rendus.

Technische Elektrochemie.

Centralblatt f. Akkum. **3**, Heft 20, 261—262. x. Die wirtschaftliche Lage des Akkumulatorenmarktes. Der Verf. redet einem Syndikat der grossen Akkumulatorenwerke das Wort.

ib. 262—263. J. Zacharias. Akkumulatoren von Heinicke.

ib. 263. Akkumulator v. d. Poppenburg.

Chemische Industrie **25**, Heft 20, 465—489. Protokoll der 25. Hauptversammlung des Vereins zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands.

Chemische Zeitschrift **2**, Heft 2, 41—42. K. Pietrusky. Die Herstellung von Carborundum und Graphit zu Niagara Falls. (Fortsetzung.)

ib. 47—49. G. Rauter. Die Fortschritte der chemischen Grossindustrie und der Industrie anorganischer Präparate vom 15. März bis 30. Juni 1902. (Fortsetzung und Schluss.)

ib. 49—51. B. Neumann. Fortschritte auf dem Gebiete der Metallurgie und Hüttenkunde im zweiten Vierteljahr 1902. (Schluss.)

Berg- und Hüttenm. Zeitg. **61**, Heft 42, S. 526—528. F. Peters. Fortschritte der Elektrometallurgie.

Electrical Review **41**, Heft 14, 435—457. J. B. C. Kershaw. Electrolytic Manufacture of Chlorates I.

ib. **41**, Heft 15, 475—480. J. B. C. Kershaw. Electrolytic Manufacture of Chlorates II.

Eng. and Min. Journ. **74**, Heft 14, 441—442. The Refining of Canadian Nickel.

L'Éclairage Électrique **33**, Heft 41, 45—51. Ch. Bertolus. La fabrication électrothermique de l'acier à l'usine de Kerrousse.

L'Electricien **23**, Heft 614, 209—211. A. Bainville. Fixation de l'azote de l'air par l'électricité.

Eingelaufene Bücher und Monographieen (B. f.).

Sichtbare und unsichtbare Bewegungen. Vorträge von H. A. Lorenz, übersetzt von G. Siebert. Verlag von Vieweg & Sohn, Braunschweig. 3 Mk.

Elektrische Zugbeleuchtung, Patent Krull. A. G. Brown, Boveri & Cie. in Baden (Schweiz).

25. Anniversary of the American Chem. Society. Das Heft enthält Geschichtliches über die Gründung der Gesellschaft, sowie über ihre Bedeutung und Wirksamkeit während der 25 Jahre ihres Bestehens.

Die Darstellung des Chroms und seiner Verbindungen mit Hilfe des elektrischen Stromes von M. Le Blanc. Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S. 1902. Preis 6 Mk.

The Mineral Industry, its statistics, technology and trade, Vol. X.; by Rothwell and Struthers. New York and London. 1902. Verlag des Engineering and Mining Journal.

PATENTNACHRICHTEN

für die elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Patenterteilungen.

Erteilt am 6. Oktober 1902:

Taquet, Argenteuil, Frankr., Verfahren der Zinkdestillation unter gleichzeitiger Gewinnung von Erdalkalisulfiden. Nr. 137004 vom 21. 3. 01. Kl. 40a.

Perron, Rom, Verfahren zum Auslaugen armer, sulfidischer Nickelerze. Nr. 137006 vom 29. 11. 01. Kl. 40a.

Hopkins, South Kensington, Engl., Verfahren zur Beseitigung des Bleies aus bleioxydhaltigen Zinkdämpfen, welche durch Destillation bleihaltiger Zink-

erze in Retorten durch Erhitzen mit Kohle erhalten werden. Nr. 137005 vom 18. 9. 01. Kl. 40a.

Atkins, Tottenham, Engl., Verfahren zur Chlorierung von Erzen und Metallen. Nr. 137050 vom 10. 4. 01. Kl. 40a.

Rübel, Berlin, Verfahren zur Erhöhung der Zähigkeit, Dichte und Festigkeit des Aluminiums; Zusatz zu Patent 131517. Nr. 137003 vom 1. 11. 01. Kl. 40b.

Am 13. Oktober 1902:

Edison, Llewellyn Park, V St. A., Sammlerelektrode, bei welcher in den grösseren Durchbrechungen einer metallenen Tragplatte mit wirksamer Masse gefüllte Behälter aus Metall durch Stauchung festgepresst sind. Nr. 137142 vom 22. 5. 01. Kl. 21b.

Lühne, Aachen, Vorrichtung zum Läutern und Sammeln geschmolzenen Glases. Nr. 137334 vom 18. 4. 00.

Tredinnick und Wettstein, Butte, V. St. A., Verfahren der Bleiraffination mit Wasserdampf. Nr. 137159 vom 27. 5. 00. Kl. 40a.

Germot, Asnières (Seine), und Fiévet, Paris, Verfahren zur Ueberführung von Metallsulfiden in Sulfate durch Behandeln mit Ozon oder ozonisierter Luft. Nr. 137160 vom 7. 2. 01. Kl. 40a.

de Torrès y Quevedo, Santander, Span., Verfahren zur Verarbeitung von Kupfer durch Elektrolyse. Nr. 137259 vom 7. 4. 01. Kl. 40a.

Boyer, Paris, Verfahren zum Auslaugen von Erzen. Nr. 137331 vom 13. 10. 01. Kl. 40a.

de Laval, Stockholm, Vorrichtung zum Verdichten von mit Gasen gemischten Metalldämpfen mittels eines indifferenten, gasförmigen Kühlmittels. Nr. 137347 vom 21. 10. 00. Kl. 40a.

Wilson, Putney, Engl., Anodenbürste mit Behälter für den Elektrolyten zum Ueberziehen von cylindrischen oder röhrenförmigen Gegenständen. Nr. 137324 vom 24. 6. 00. Kl. 48a.

Bertrand, Paris, Verfahren zur Herstellung eines Verstählungsbades. Nr. 137325 vom 12. 1. 02. Kl. 48a.

Paul, Aachen, Vorrichtung zum Galvanisieren kleiner Gegenstände aller Art. Nr. 137342 vom 31. 5. 00. Kl. 48a.

GESCHÄFTLICHE MITTEILUNGEN.

Brown, Boveri & Cie. in Mannheim-Käferthal sandten uns eine Broschüre mit der Beschreibung eines neuen Zugbeleuchtungssystems.

Die Gesellschaft für Elektrische Industrie in Karlsruhe sandte uns eine Preisliste über Drehstrommotoren.

Die Elektrizitäts-Aktiengesellschaft, vorm. Lahmeyer & Co. in Frankfurt a. M., beabsichtigt wöchentlich eine Broschüre herauszugeben mit Mitteilungen über ihren Betrieb.

Die Deutsche Gold- und Silber-Scheide-Anstalt vorm. Rössler in Frankfurt a. M. sandte uns ein Preisverzeichnis (Nr. 7) für Laboratoriums- und Industrie-Oefen, Laboratoriumsapparate und Probier-Utensilien. Das Verzeichnis enthält Muffelöfen und Schmelzöfen für verschiedene Heizungsarten, ferner elektrische Schmelz-, Destillier- und Widerstandsöfen. Die elektrischen Oefen sind die bekannten Typen, die bereits mehrfach in dieser Zeitschrift erwähnt und grösstenteils beschrieben sind.

NEUE BÜCHER.

Monographieen über angewandte Elektrochemie, II. Band: **Die Gewinnung des Aluminiums.** Von Adolphe Minet, ins Deutsche übertragen von Dr. Emil Abel. Halle 1902. 8 Bogen.

Die von V. Engelhardt mit glücklichem Griff ins Leben gerufene und durch eine treffliche eigene Schrift über die Elektrolyse des Wassers begonnene Reihe der Monographieen über angewandte Elektrochemie wird in der vorliegenden Schrift von einem Manne fortgesetzt, der mit seinem Thema der Aluminiumdarstellung sich, wie man weiss, lange beschäftigt hat. Wenn man danach mit dem Gedanken an die Schrift herantritt, wertvolle Belehrung über die Aluminiumbereitung aus ihr zu schöpfen, so findet man sich freilich einigermaassen enttäuscht. Die Abhandlung handelt in ihrem ersten Drittel von Verfahren der Aluminiumbereitung, die nur historisches oder litterarisches Interesse haben, in ihrem zweiten Drittel von den technisch wichtigen Prozessen, in ihrem letzten Drittel von den Anwendungen des Metalls und insbesondere von seinen Legierungen. Es ist vieles Material im ersten und letzten Drittel zusammengetragen, leider namentlich im letzten Drittel in einer Form, die den Nutzen dieser Sammlung von Angaben fast völlig aufhebt. Es fehlt nämlich dort, wo nicht eine deutsche Bearbeitung (Borchers' Elektrometallurgie) benutzt und auszugsweise reproduziert ist, fast vollständig an Litteraturnachweisen. Zugleich sind die Quellen in einer Weise ausgezogen, die ein Zurückgehen auf die Originale nicht im entferntesten entbehrlich macht. Der Leser, der sich über einen Einzelpunkt näher informieren will, wird sehr oft nicht mehr in dieser Monographie finden, als den Namen von Fachleuten, die über diese Frage gearbeitet haben, und eine ganz kurze Anzeige ihrer Ergebnisse, und er wird sich der mühsamen Aufgabe gegenüber sehen, die Originale ohne Hilfe von Citaten zu suchen. Auch materiell giebt der dritte Teil zu mancherlei Bedenken Anlass. Dass er recht wenig erschöpfend ist, geht daraus hervor, dass z. B. die Anwendung des Aluminiums für den Flachdruck, in welchem dies Metall ein eminent wichtiger Konkurrent des lithographischen Steines ist, ebenso wenig erwähnt wird, wie die Rössler-Edelmannsche Werkbleientsilberung und der Gebrauch des Aluminiumpulvers als Druck- und Anstrichfarbe. Auch Irrtümer der Auffassung, die bei einem Fachmanne vom Ansehen

des Verfassers überraschen, finden sich hier. So heisst es vom reinen Aluminium: „An der Luft verändert es sich so gut wie gar nicht, vorausgesetzt, dass es frei von Silicium ist. Enthält es diesen Bestandteil in grösserer Menge (0,5—1%), so scheint im Inneren des Metalls eine Umsetzung stattzufinden; das Silicium tritt an die Oberfläche und bedeckt den betreffenden Gegenstand mit einer dünnen Schicht Kieselsäure, die sich bei der Berührung abwischen lässt." Die Angaben des Verfassers über den Umfang der Aluminiumproduktion weichen für die letzten Jahre von den Daten wesentlich ab, die in den statistischen Zusammenstellungen der Metallgesellschaft und der Metallurgischen Gesellschaft (Frankfurt a. M., 1902) sich finden. Nach dem Verfasser produzierten im Jahre 1900

Verein. Staaten tons *Al*	Schweiz tons *Al*	Frankreich tons *Al*	England tons *Al*	Deutschland tons *Al*
1650	1232	800	500	500
(3250)	—	(1500)	(560)	—

Die in Klammern beigefügten Zahlen entstammen der genannten Frankfurter Quelle, welche für Neuhausen im Jahre 1900 die Produktion zu 2500 tons angiebt, und damit zu 7810 tons Jahresproduktion gelangt, während Herr Minet nur 4682 tons annimmt. Eine Begründung seiner Zahlen giebt der Verf. nicht.

Eine Kalkulation der Aluminiumgestehungskosten für eine 1000pferdige Anlage, die mit Wasserkraft (mittleres Gefälle 100 bis 150 m) arbeitet, ist dem Verf. augenscheinlich schlecht geglückt. Wie wir den oben angeführten statistischen Zusammenstellungen entnehmen, ist der Preis des Aluminiums seit 1900 rund 2 Mk. pro 1 kg. Herr Minet stellt eine Kalkulation auf, bei welcher die Kosten für elektrische Energie (40 elektrische PS.-Stunden pro 1 kg *Al* = 0,32 Mk.), für Elektroden (Kathoden 0,20 Mk., Anoden 0,19 Mk. pro 1 kg *Al* = 0,39 Mk.), Arbeitslohn (0,16 Mk. pro 1 kg *Al*) und Materialien (Beschickung und Ergänzung des Bades 0,24 Mk., Thonerde 2,2 kg = 0,88 Mk., Umschmelzen = 0,08 Mk., Summa 1,20 Mk. pro 1 kg *Al*) allein 2,07 Mk. betragen. Herr Minet bemerkt, dass 40 elektrische PS.-Stunden etwas billiger zu haben sind als zu 0,32 Mk., und er deutet an, dass die Thonerde einen niederen Preis haben kann. Beides ist zutreffend; bei der Thonerde beträgt der Preis für kleine Posten etwa 0,50 Mk. pro 1 kg, und für grosse unter Umständen wesentlich unter 0,40 Mk. Aber Herr Minet giebt für den zahlenmässigen Betrag dieser Korrekturen keinen Anhalt, und auch andere Posten (Kathodenverbrauch, Beschickung und Ergänzung des Bades) erscheinen einer Korrektur bedürftig.

Gehen wir auf den mittleren Teil der Schrift ein, welche von der technischen Aluminiumbereitung handelt, so ist zunächst ein wesentliches Missverständnis zu berichtigen. Herr Minet unterscheidet drei technisch wichtige Verfahren, das seine, das von Hall und das von Hérault. Nichts ist unzulässiger, als eine solche Scheidung. Sehen wir von den patentrechtlichen Gesichtspunkten ab, so haben wir derzeit ein einziges technisch bedeutsames Verfahren, über das der Referent zu ausführlich im gleichen Jahrgang dieser Zeitschrift gehandelt hat, um hier erneut darauf einzugehen. Dieses Verfahren verdankt seine Ausbildung und seinen heutigen Stand Hérault, Hall und — last not least — Kiliani. Herr Minet hat dazu, soweit die Kenntnis des Referenten reicht, nichts beigetragen. Herr Minet hat das Verdienst, unter den Ersten die präparative Aluminiumdarstellung auf elektrolytischem Wege in einem Maassstabe ausgeführt zu haben, der bereits ein grossindustrieller genannt werden kann. Aber wie gross auch der Maassstab seiner Versuche war, ein technisches Verfahren, das neben dem geläufigen Verfahren eine selbständige Rolle einnähme, ist daraus nicht hervorgegangen.

Von dem üblichen Verfahren der Aluminiumdarstellung berichtet Herr Minet nichts. Er druckt einen Vortrag von Hérault ab und erläutert die Patente an der Hand der Borchersschen Elektrometallurgie.

Dagegen handelt er ausführlich von seinen eigenen Versuchen, und dies ist der bemerkenswerteste Abschnitt seiner Schrift. Leider lässt sich nicht verkennen, dass in den Grundlagen hier ernstliche Unklarheiten enthalten sind. Herr Minet berichtet, dass der Elektrolyt, den er endgültig wählte, die Zusammensetzung besass: $6\,NaCl + AlNa_3F_6$. Er giebt für denselben folgende Daten an: Schmelzpunkt 675°, Beginn der Verdampfung 1056°, Dichte bei 829° 1,76, Ausdehnungskoëffizient in geschmolzenem Zustand $5 \cdot 10^{-5}$, spezifische Leitfähigkeit bei 870° 3,1 (spezifischer Widerstand 0,323 Ohm). Die Abhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit L von der Temperatur t ist

$$L = 3{,}1\ (1 + 0{,}00334\ [t - 870^0]).$$

Er bemerkt weiter: „Für eine Stromstärke von 4000 Amp. beläuft sich die Beschickung auf 60 kg. Bei 800° ist die Schmelze hinreichend flüssig, um die Elektrolyse ungestört zu unterhalten, und doch dabei noch so wenig flüchtig, dass die Verluste infolge Verdampfung während 24 Stunden 5% nicht übersteigen."

Fragen wir nun aber nach den Veränderungen, denen dieser von Minet überaus warm empfohlene Elektrolyt im Fortgang der Elektrolyse erleidet, so begegnen wir einem überraschenden Sachverhalt. Der Elektrolyt enthält zwei Anionen, Chlor und Fluor, und zwei Kationen, Aluminium und Natrium, beide jeweils in erheblicher Konzentration. Nach dem Grundgesetz der Dynamik wird der Strom an jedem der beiden Pole denjenigen Stoff abladen, dessen Abladung die kleinste Arbeit erfordert, d. h. anodisch Chlor und kathodisch Aluminium. Auf diese Weise verliert der Elektrolyt dauernd Chloraluminium, und es würde der Zufuhr dieses Salzes bedürfen, um seine Zusammensetzung konstant zu erhalten.

Es geht dies auch aus den eigenen Betrachtungen des Herrn Minet hervor, der folgende Daten angiebt:

		Bildungswärme Kalorien	Zersetzungsspannung [1]
Aluminiumfluorid .	$\frac{1}{3}\,AlF_3$	70 [2]	3,04
Natriumchlorid . .	$NaCl$	97,3	4,23
Natriumfluorid . .	NaF	110,8	4,82.

1) Nach der Thomsonschen Regel berechnet.

2) Geschätzt.

Wie man sieht, hat von den beiden Fluoriden das Aluminiumsalz, von den beiden Natriumsalzen das Chlorid die kleinere Bildungswärme, so dass mit Benutzung der Thomsonschen Regel zu schliessen ist, dass Chlor einerseits, Aluminium anderseits mit dem kleinsten Spannungsaufwand abgeschieden wird. Herrn Minet ist dieser Gesichtspunkt fremd. Er steht anscheinend auf dem durch die Theorie der freien Ionen überwundenen Standpunkt, dass die Zerlegung eines jeden Salzes durch den Strom eine nach der Thomsonschen Regel aus der Wärmetönung berechenbare individuelle Kraft erfordere, und er schliesst aus dieser irrtümlichen Voraussetzung an der Hand obiger Daten ganz konsequent, dass er in seinem Bade Aluminiumfluorid elektrolytisch zerlegt. Auf die Irrtümlichkeit dieser Auffassung hat Bucherer schon vor 10 Jahren in der Zeitschrift für angewandte Chemie hingewiesen. Auch die eigenen Ergebnisse von Herrn Minet sind mit seinem Schlusse nicht im Einklang, denn in einer Reihe von Versuchen zur Bestimmung der Zersetzungsspannung findet er dieselbe im Maximum zu 2,5 Volt, also nicht unerheblich niederer, als er sie aus den Wärmen für Aluminiumfluorid zuvor berechnet hat. Nach der Betrachtungsweise des Herrn Minet wäre logischerweise zu schliessen, dass Aluminiumchlorid eine Zersetzungsspannung von 2,45 Volt besitzt, da dieser Wert ebensoviel unter dem von Minet für Fluoraluminium berechneten Werte liegen muss, wie der Wert für Kochsalz unter dem für Fluornatrium.

Herr Minet ersetzt nun den durch die Elektrolyse eintretenden Verbrauch durch Zuführung entweder von Fluoraluminium oder von Thonerde im Gemenge mit etwas Fluoraluminium, während er den Verdampfverlust durch entsprechende Zugabe der ursprünglichen Salzmischung ergänzt. Ueber die Zusammensetzung des Elektrolyten im Fortgang der Elektrolyse fehlen experimentelle Angaben, und man kann lediglich sagen, dass die Zusammensetzung danach jedenfalls nicht dieselbe ist, deren Konstanten Herr Minet so genau angegeben hat, nämlich $6 NaCl + Al Na_3 F_6$. Gleichzeitig sieht man, warum das Vorgehen des Herrn Minet technisch keine selbständige Bedeutung hat. Trägt er nämlich Thonerde nach, so wird der Elektrolyt, der Chloraluminium verliert, binnen kurzem dem gebräuchlichen Elektrolyten (Thonerde, Fluoraluminium, Fluornatrium) im wesentlichen gleich, trägt er aber Fluoraluminium statt des verschwindenden Chloraluminiums nach, so wird die Elektrolyse zu teuer, da der Elektrolyt in ein Gemenge von Fluoraluminium und Fluornatrium übergeht und anodisch drei Aequivalente Fluor für jedes Mol Aluminium durch Abladung verliert. Dazu kommt dann, dass der Minetsche Elektrolyt mit seinem hohen Anfangsgehalt an Kochsalz der Haltbarkeit der Kathoden nach Minets eigenen Abgaben abträglich ist. Die Apparatkonstruktion, die Minet zur Vermeidung dieses Missstandes angiebt, ist seit längerer Zeit bekannt. Aber niemand wird sich der Einsicht verschliessen, dass es rationeller ist, den unglücklich gewählten Elektrolyten zu verlassen, als die Ueberwindung seiner Mängel durch eine Komplikation der Apparatur anzustreben.

Wenn der Referent mit der Darstellung des Verf. danach in vielen Punkten nicht einverstanden sein kann, so ist doch hervorzuheben, dass sowohl im letzten Abschnitt interessante litterarische Angaben, als im zweiten willkommene Nachrichten über Strom- und Polarisationsverhältnisse bei der Aluminiumelektrolyse reichlich gegeben sind. Man wird deshalb die Schrift, so vielfach man im einzelnen an dem Vorgebrachten Anstand nehmen mag, nicht ohne Interesse und nicht ohne einigen Nutzen lesen. Soviel sich ohne Kenntnis des französischen Originales urteilen lässt, hat Herr Abel die Uebersetzung sorgfältig ausgeführt.

August 1902. Haber.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie (früher Deutsche Elektrochemische Gesellschaft).

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Landtagsabgeordneten Dr. H. T. Böttinger, Elberfeld, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Bunsen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit, und zwar nach dem Auslande unter Kreuzband, nach dem Inlande ohne solches, wie bei Tageszeitungen. Die Nachlieferung fehlender Nummern ist deshalb im Inlande möglichst bald bei der Bestell-Postanstalt nachzusuchen, ebenso ist diese — wie auch die Geschäftsstelle — von Adressenänderungen zu benachrichtigen. Etwaige weitere Mitteilungen über fehlende Hefte, insbesondere vom Auslande, sind an die Geschäftsstelle zu richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 895. Trautz, Max, Leipzig, Brüderstrasse 61, III.
„ 896. Jannasch, Professor Dr. Paul, Heidelberg, Rohrbacher Strasse 22.

Adressenänderungen.

Nr. 457. Rothmund, jetzt: Professor, Prag I, phys.-chem. Institut der deutschen Universität, Clementinum.
„ 627. Hammerschmidt, ab 15. 11.: Frankfurt a. M., Oberweg 29, III.
„ 659. Vis, jetzt: Aachen, Lütticher Strasse 135.
„ 821. Russ, jetzt: Dr. F., Adjunkt am k. k. technologischen Gewerbemuseum, Wien IX.
„ 840. Rixon, jetzt: Giessen, Moltkestrasse 28.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT
FÜR
ELEKTROCHEMIE.

Herausgegeben

von der Deutschen Bunsen Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie
(früher Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft)

unter Leitung von

Prof. Dr. R. ABEGG-Breslau.

Verlag von WILHELM KNAPP in Halle a. S.

Nr. 47. 20. November 1902. VIII. Jahrgang.

Die Zeitschrift für Elektrochemie erscheint wöchentlich einmal an jedem Donnerstag im monatlichen Umfang von etwa 8 Bogen. Das Abonnement kostet vierteljährlich Mk. 5,—. Für Mitglieder der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft kostenfrei. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post (Post-Zeitungs-Katalog Nr. 8485), sowie die Verlagsbuchhandlung von Wilhelm Knapp in Halle a. S., Mühlweg 19, entgegen; Inserate werden für die dreigespaltene Petitzeile mit 30 Pfg. berechnet. Bei Wiederholungen tritt Ermässigung ein.

Die Adresse der Redaktion für Manuskripte u. s. w. ist: Professor Dr. R. Abegg, Breslau, Kaiser Wilhelmstrasse 70. Alle **geschäftlichen Zusendungen** werden an Herrn Privatdozent Dr. H. Danneel, Aachen, Theresienstrasse 19, erbeten. Von Originalarbeiten werden, wenn andere Wünsche **auf den Manuskripten** oder **Korrekturbogen** nicht geäussert werden, den Herren Autoren 25 Sonderabdrücke zugestellt.

Inhalt des siebenundvierzigsten Heftes.

Namen- und Sach-Register.

(Fortsetzung umseitig.)

Bei der Redaktion eingegangene Abhandlung:

Privatdozent Dr. Erich Müller: Ein Nachtrag zu „Störung der kathodischen Depolarisation durch Kaliumchromat" (11. 11.).

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 47. 20. November 1902. **VIII. Jahrgang.**

ÜBER DIE ELEKTROLYSE VON GESCHMOLZENEM ÄTZNATRON.

Von *Richard Lorenz.*

M. Le Blanc und J. Brode haben gelegentlich ihrer schönen Untersuchungen[1]) über die Elektrolyse von geschmolzenem Aetznatron und Aetzkali einige Bemerkungen gemacht über eine Arbeit von J. Sacher[2]), die über den gleichen Gegenstand in meinem Laboratorium ausgeführt wurde, so dass einige Gegenbemerkungen erforderlich sind.

Le Blanc und Brode nehmen (diese Zeitschrift **8**, S. 704) an, dass Sacher, um die Zersetzungsspannung von geschmolzenem Natriumhydroxyd (Abscheidung von Natrium und Sauerstoff) zu erhalten, die betreffenden Einzelwerte aus seinen anodischen und kathodischen Zersetzungskurven hätte addieren sollen. Hierdurch würde ein Wert von 3,37 Volt für diese Reaktion herauskommen. Dass dieser, wie Le Blanc und Brode mit Recht bemerken, viel zu hoch ist, geht aber bereits aus der Arbeit von Sacher ebenso, wie aus der von Le Blanc und Brode hervor. So fand Sacher bei Messung der Polarisationsentladung am elektrolytischen Troge: Eisen, beladen mit Natrium; geschmolzenes Aetznatron; Eisen, beladen mit Sauerstoff, die Werte 2,14 bis 2,18 Volt bei 408^0 bis 450^0. Da diese so gemessene elektrolytische Gegenspannung unter Umständen 20 Minuten lang konstant zu beobachten war, so folgt, dass auch nach Sacher der durch Addition gefundene Wert von 3,37 Volt viel zu hoch wäre, und es lag daher für Sacher gar keine Veranlassung vor, eine derartige Addition anodischer und kathodischer Polarisationen vorzunehmen. Diese Veranlassung war um so weniger gegeben, als, wie Le Blanc und Brode ganz richtig vermuten, bei der Aufnahme der kathodischen und anodischen Zersetzungskurven während der Versuche von Sacher die Arbeitselektrode, das eine Mal mit Sauerstoff, das andere Mal mit Wasserstoff durch Elektrolyse polarisiert war. Dass diese Elektroden nicht denjenigen von Glaser analog waren, ist sicher. Le Blanc und Brode glauben jedoch Sacher den Vorwurf machen zu müssen, dass er diese Polarisationen übersehen habe, und er diese Analogie als bestehend angenommen habe. Diese unrichtige Vermutung von Le Blanc und Brode hat wohl darin seinen Grund, weil Sacher die von ihm angewendete Methode als Nernst-Glasersche citiert hat, was allerdings nicht streng richtig ist, es liegt also hier offenbar ein historischer Irrtum von seiten Sachers vor, nicht aber ein Fehler in seinen Resultaten und Schlüssen. Denn hier liegt die Sache so, dass Sacher „trotz der unglücklichen Wahl von Eisenelektroden" [1]) ganz dieselben Resultate erhielt, wie die später von Le Blanc und Brode veröffentlichten. Dies zeigt die folgende Zusammenstellung über die Zersetzungsspannungen von geschmolzenem Aetznatron.

Methode	Sacher		Le Blanc u. Brode	
	1. Punkt.	2. Punkt.	1. Punkt.	2. Punkt.
Polarisationsentladung . . .	—	2,14—2,18	—	—
zwei gleiche Elektroden. . .	(1,1)	2,23—2,25	1,3—1,4	2,1—2,2 (2,4)
grosse Anode, kleine Kathode	1,15—1,16	2,06—2,09	?	?
grosse Kathode, kleine Anode	1,33—1,31	—	1,3	—

Le Blanc und Brode meinen nun, dass Sacher seine Versuche nicht richtig interpretiert habe, allein in beiden Arbeiten werden in Rücksicht auf die Ionen des geschmolzenen Aetznatrons übereinstimmend die gleichen Schlüsse gezogen; nämlich für die Entladung der $Na^{\cdot}$- und OH'-Ionen aus dem geschmolzenen Aetznatron die Spannung von etwa 2,2 Volt, und für die Entladung der $H^{\cdot}$- und OH'-Ionen die Spannung von etwa 1,3 Volt, und in beiden Arbeiten wird angenommen, dass letzteres durch einen Wassergehalt der Schmelze bedingt ist. Nur bei den Versuchen mit grosser Kathode und kleiner Anode stiess Sacher noch auf einen schwachen, undeutlichen Punkt bei 0,11 bis 0,12 Volt, von dem er die Auffassung als möglich bezeichnet, dass hier die O''-Ionen des Wassers zur Entladung kommen, während Le Blanc und Brode diesen Punkt als für die

1) Zeitschr. f. Elektrochemie **8**, 697.

2) Zeitschr. f. anorgan. Chemie **28**, 385.

1) Le Blanc und Brode, l. c. 699, Fussnote.

reversible Ueberführung von Sauerstoff von der Anode zur Kathode maassgebend betrachten.

Nach dem eben Dargelegten kann ich nicht begreifen, wie Le Blanc und Brode zu dem Ausspruch gelangen konnten, dass Sacher seine Versuche nicht richtig interpretiert habe.

Zum Schlusse darf vielleicht noch die Bemerkung Platz greifen, dass Le Blanc und Brode der Ansicht sind (siehe diese Zeitschrift **8**, S. 704), Glaser sei bei seinen Untersuchungen „in der That zu der ursprünglichen Methode der Hilfselektrode zurückgekehrt". Dies ist aber für die Basen wohl unzutreffend, Glaser kontrollierte nur seine Versuche mit Schwefelsäure mit Hilfe einer Bleisuperoxydelektrode. Seitdem die Konstanz der Wasserstoffelektrode bewiesen ist, fallen wohl überhaupt derartige Schwierigkeiten, wenigstens bei den anodischen Zersetzungspunkten wässeriger Lösungen, hinweg.

Zürich, Elektrochem. Laborat. d. eidgen. Polyt., 30. Oktober 1902.

(Eingegangen: 1. November.)

REPERTORIUM.

ZUR THEORIE DER LÖSUNGEN.

Ueber Diffusion von Elektrolyten. J. Thovert (Comptes rendus **134**, 826 — 827). Lässt man eine Säure, die einem andern Elektrolyten beigemengt ist, in eine säurefreie Lösung desselben Elektrolyten von derselben Konzentration diffundieren, so ändert sich auch die Konzentration des letzteren. (Dies Resultat ist bereits von Abegg, Ostw. Zeitschr. **11**, 257 ff [1893] gefunden worden. Siehe auch Sackur, Ostw. Zeitschr. **39**, 367 [1902].) Verf. schichtete über die gemischte Lösung eine andere, die in Bezug auf einen Elektrolyten der Mischung von gleicher Konzentration war, in ein Gefäss von 10 cm Höhe, und zwar unten $^1/_3$ Mischung, oben $^2/_3$ einfache Lösung. Nach gewisser Zeit wurde die Flüssigkeit in drei gleichen Teilen abgehebert und analysiert.

Vor dem Versuch		Dauer Stunden	Nach dem Versuch Konzentration			
Konzentration der Mischung	Konzentration der einfachen Lösung		des	unten	in der Mitte	oben
0,4 HCl + 0,39 $NaCl$	0,39 $NaCl$	16	$NaCl$	0,395	0,390	0,384
0,4 HCl + 0,39 $NaCl$	0,39 $NaCl$	47	$NaCl$	0,405	0,380	0,373
1 HCl + 0,39 KCl	0,39 KCl	47	KCl	0,413	0,392	0,363
1 HCl + 0,39 KCl	0,39 KCl	143	KCl	0,425	0,401	0,350
0,5 HNO_3 + 0,5 $AgNO_3$	0,5 $AgNO_3$	10	$AgNO_3$	0,52	0,49	0,48
0,5 HNO_3 + 0,5 $AgNO_3$	0,5 $AgNO_3$	50	$AgNO_3$	0,54	0,49	0,47
$^1/_2$ H_2SO_4 + 1,03 HCl	1,03 HCl	52	HCl	0,98	1,01	1,07

Der beiden Lösungen gemeinsame Elektrolyt wandert demnach, mit Ausnahme des letzten Falles, von Orten niederen osmotischen Druckes nach Orten höheren osmotischen Druckes. Verf. zeigt, dass sich dies Resultat auf Grund der Nernstschen Diffusionstheorie vorhersehen lässt. H. D.

Salzlösungen mit zwei Siedepunkten und damit verknüpfte Erscheinungen. Von H. W. Bakhuis-Roozeboom. (Amsterdamer Akademie 1902, 371 — 277, 19. Februar.) Die interessante Abhandlung enthält die experimentelle Bestätigung einer vom Verf. schon 1889 abgeleiteten theoretischen Entdeckung. Betrachtet man nämlich Salze, deren Löslichkeit mit steigender Temperatur fortdauernd zunimmt, so erhält man für die Dampfdrucke der gesättigten Lösungen eine Kurve mit einem scharf ausgeprägten Maximum. Die links und rechts von diesem Maximum befindlichen Kurvenäste sind thermodynamisch dadurch charakterisiert, dass vor dem Maximum im ansteigenden Teile die Verdampfungskälte des Wassers grösser ist als die Fällungswärme des in diesem Wasser enthaltenen Salzes, während jenseits des Maximums infolge des sehr viel grösseren Verhältnisses Salz : Wasser die Verdampfungskälte des letzteren überkompensiert wird durch die Präzipitationswärme des in dem Wasser enthaltenen Salzes, welches bei der Verdampfung des Wassers ausfällt.

Nach dem Le Chatelierschen Prinzip ergiebt sich für diesen interessanten Kurventeil das merkwürdige Resultat, dass hier die Verdampfung des Wassers nicht durch Wärmezufuhr wie gewöhnlich, sondern durch Wärme-Entziehung erfolgt, so dass eine Lösung, die diesen Kurventeilen entspricht, durch äussere Abkühlung ins Sieden gerät, während sich gleichzeitig aus ihr Salz abscheidet.

Vom molekulartheoretischen Standpunkte aus kann man solche Lösungen betrachten als Lösungen von wenig Wasser in sehr viel geschmolzenem Salze.

Die Tension des Wassers nimmt mit seiner steigenden Konzentration in der gesättigten Lösung trotz sinkender Temperatur zu, bis bei

Erreichung des Atmosphärendruckes der „zweite" Siedepunkt der Lösung sich ergiebt.

Unter Beihilfe von Dr. Smits und Professor Cohen wurde für eine Reihe von Salzen der sogen. erste und zweite Siedepunkt ihrer gesättigten Lösungen ermittelt. Der letztere, soeben charakterisierte, liegt notwendigerweise immer nahe unterhalb des Schmelzpunktes des Salzes, aber im allgemeinen nur ausserordentlich wenig, da aus thermodynamischen Gründen die Dampfdruckkurve des Wassers aus den gesättigten Lösungen zum Schmelzpunkte des Salzes hin zuletzt senkrecht abfallen muss.

Die folgende Tabelle giebt die Beobachtungen für die darin enthaltenen fünf Salze:

	1. Siedepunkt	2. Siedepunkt	Schmelzpunkt
KNO_3 . .	115	331	334
$NaNO_3$ . .	120	310	313
$NaClO_3$ . .	126	255	261
$AgNO_3$ . .	133	191	208
$TlNO_3$ . .	105	196	205.

Die Dampfdruckkurve der gesättigten $AgNO_3$-Lösungen zwischen dem ersten und zweiten Siedepunkt wurden von Cohen und Smits wie folgt gefunden:

t	p
133^0	760 mm Hg,
135^0	800 „ „
150^0	960 „ „
160^0	1000 „ „
170^0	1010 „ „
185^0	900 „ „
191^0	760 „ „

woraus das Maximum bei 167^0 zu 1015 mm Hg folgt.

Bei Salzen mit sehr niedrigem Schmelzpunkte kann es vorkommen, dass die Dampfdrucke der gesättigten Lösungen die Höhe des Atmosphärendruckes überhaupt nicht erreichen, wie dies z. B. bei Ammoniumnitrat (Schmelzpunkt 164^0) und bei Ammoniumacetat (Schmelzpunkt 89^0) eintritt. Hier können jedoch die zwei Siedepunkte beobachtet werden, wenn man sie entweder für einen entsprechend verminderten Druck, oder für ein entsprechend niedriger siedendes Lösungsmittel bestimmt.

Smits benutzte mit Erfolg Alkohol als Lösungsmittel für NH_4NO_3, und fand den ersten Siedepunkt zu 83^0, den zweiten zu 161^0, also 3^0 unterhalb des Schmelzpunktes. Die Erscheinung ist offenbar allgemeiner Natur.

Diese Betrachtungen lassen sich nun noch auf eine scheinbar ganz heterogene Erscheinung anwenden, nämlich auf das Spratzen des Silbers. Man kann nämlich, wie der Verf. ausführt, die Lösungen von Sauerstoff in geschmolzenem Silber ganz genau ebenso behandeln, wie die Lösungen von Wasser in geschmolzenem Salze, gemäss dem jenseits des Maximums liegenden Teil der oben besprochenen Dampfdruckkurve.

Es wird hier gleichfalls der Dampfdruck des gelösten Sauerstoffes, der in diesem Falle das Analogon des Lösungsmittels darstellt, ebenso wie das Silber das Analogon des Salzes, mit sinkender Temperatur ansteigen, bis er die Höhe des Atmosphärendruckes erreicht und dann, wie bekannt, bei weiterer Abkühlung heraussiedet, ganz so wie das Wasser es beim Siedepunkte der gesättigten Lösungen thut. Dem ausfallenden Salze entspricht natürlich das in fester Form abgeschiedene sauerstofffreie Silber. R. A.

Ueber die Temperatur der grössten Dichtigkeit und über die Leitfähigkeit einiger Lösungen von Baryumbromid und -jodid und von Calciumchlorid, -bromid und -jodid. L. C. de Coppet und W. Muller (Comptes rendus **134**, 1208 — 1209). Verff. haben die Erniedrigung der Temperatur der grössten Dichtigkeit, die für reines Wasser $3,982^0$ ist, durch Zusatz von oben genannten Salzen untersucht und zum Vergleich die Leitfähigkeiten bei 18^0 und die Temperatur der grössten Dichtigkeit t_o gemessen.

Salz und dessen Molekulargewicht	Konzentration Mol/Liter	t_o Temperatur des Dichtemaximums	Molekulare Erniedrigung der Temperatur des Maximums	Molekulare Leitfähigkeit bei 18⁰ in Ohm⁻¹ cm⁻¹	Molekulare Leitfähigkeit bei der Temperatur t_o in Ohm⁻¹ cm⁻¹
$BaBr_2$ (297,3)	0,0403	$2,969^0$	25,14	186	127
	0,1631	— 0,304	26,28	167	109
BaJ_2 (391,1)	0,0395	2,827	29,24	186	127
	0,0962	1,152	29,42	168	112
$CaCl_2$ (111,0)	0,0431	3,206	18,00	177	124
	0,0744	2,645	17,97	168	121 (4^0)
	0,1500	1,234	18,31	158	105
$CaBr_2$ (200,0)	0,0406	3,157	20,12	184	125
	0,1268	1,324	20,93	169	112
CaJ_2 (293,8)	0,0384	2,980	26,09	191	132
	0,1166	0,872	26,63	174	115

Es lassen sich so ohne weiteres noch keine andern Schlüsse ziehen, als dass die höhere Leitfähigkeit auch mit einer höheren Erniedrigung zusammenzutreffen scheint. Doch dürfte es interessant sein, die Versuche genauer zu verfolgen. Die Leitfähigkeitsmessungen bei 18^0 leiden an Nichtübereinstimmung mit den Kohlrauschschen Tabellen, aus denen sich z. B. für 0,04 norm. $CaCl_2$ 190 statt 177 ergeben würde. H. D.

LICHT UND STRAHLEN.

Ueber die Absorption der Radioaktivität durch Flüssigkeiten. Th. Tommasina (Comptes rendus 134, 900—902). Tommasina hat früher (Comptes rendus, Sitzung vom 9. Jan. 1902) gefunden, dass die Leitfähigkeit von flüssigen und festen Dielektricis durch Radiumstrahlen erheblich wachsen kann, eine Thatsache, die bei gasförmigen Dielectricis bekanntlich zum Nachweis der Strahlen dient. Tommasina beschreibt den von ihm benutzten Apparat und giebt eine Tabelle der von ihm an 17 Körpern, festen und flüssigen, gewonnenen Zahlen. H. D.

1. Emanuel Goldberg, **Beitrag zur Kinetik photochemischer Reaktionen. Die Oxydation von Chinin durch Chromsäure.** (Zeitschr. f. phys. Chemie 41, 1—10 [1902].)

2. Meyer Wildermann, **Ueber die chemische Dynamik und das chemische Gleichgewicht unter dem Einflusse von Licht.** (Zeitschr. f. phys. Chemie 41, 87—95 [1902].)

Beide Arbeiten untersuchen lichtempfindliche Reaktionen im vollkommen homogenen Systeme, und zwar die erstere die Oxydation von Chininsulfat in verdünnter Lösung durch Chromsäure, die zweite die Bildung von $COCl_2$ aus CO und Cl_2, also eine reine Gasreaktion. Im Dunkeln zeigt besonders der letzterwähnte Vorgang fast völligen Stillstand.

Goldberg konnte zur Untersuchung des Reaktionsverlaufes die einfache Titration benutzen, welche ihm direkt die Abnahme der Chromsäurekonzentration lieferte. Die Bestrahlung erfolgte durch Tages-, resp. Sonnenlicht, vor welche die Flüssigkeitslichtfilter geschaltet wurden. So wurde erstlich das Vogelsche Gesetz bestätigt, nach welchem nur Licht solcher Schwingungszahlen chemisch wirksam ist, das absorbiert wird. Hier erwiesen sich nur Blau, Violett und Ultraviolett als die Reaktion fördernde Farben. Ferner wurde nach zwei Methoden gezeigt, dass bei gleicher Belichtungsdauer (und Lichtart) die Abnahmen der Chromsäurekonzentrationen in gleichen Reaktionsgemengen den Lichtintensitäten J proportional waren, dass also hier das Gesetz von Bunsen und Roscoe erfüllt ist. Der Reaktionsverlauf ist von der zweiten Ordnung:

$$\frac{dc}{dt} = K \cdot C_{\text{Chinin}} \cdot C_{CrO_3},$$

wo nach dem eben erwähnten Gesetze

$$K = K' \cdot J$$

ist; die Abhängigkeit des J von Konzentration und Schichtdicke der Lösung darf aber hierbei nicht vernachlässigt werden. Die Entscheidung der Frage, ob Chininion oder das undissociierte Chininsulfat sich an der Reaktion beteiligten, wollte nicht gelingen. Am Schlusse seiner Arbeit tritt Verf. für die Auffassung ein, dass der Mechanismus photochemischer Vorgänge sich wesentlich von dem der auch im Dunkeln verlaufenden unterscheide. Als Beweis wird u. a. der von ihm experimentell geführte Nachweis gegeben, dass bei vielen photochemischen Prozessen der Temperaturkoëffizient der Reaktionsgeschwindigkeit sehr klein ist.

Was nunmehr die Untersuchung Wildermanns angeht, so benutzte er, da die Phosgenbildung unter Volumverminderung vor sich geht, um diese zu verfolgen, einfach die Ablesungen eines Manometers. Zur Belichtung wurde eine sehr starke Acetylenflamme verwandt, die mittels Thermosäule u. s. w. kontrolliert und konstant gehalten wurde. Im Gegensatz zu der obigen Arbeit, in der auf die direkte Beobachtung des zeitlichen Verlaufes fast völlig verzichtet wurde, wurden hier ausführliche Kurven ermittelt, welche die in jedem Augenblick gebildete Phosgenmenge angeben. Deutlich erkennt man daher die Existenz einer photochemischen Induktion. Die Diskussion der Kurven ergiebt, dass sie das Integral der Gleichung

$$\frac{dc}{dt} = K \cdot C_{CO} \cdot C_{Cl_2}$$

darstellen. Der Vorgang gehorcht also, wie hier experimentell gezeigt, der gewöhnlichen Massenwirkungsgleichung, was Goldberg in seinem Falle nur einfach vorausgesetzt hatte. Die Variation der Lichtintensität, welche die Abhängigkeit des K von J liefern würde, ferner der Einfluss der einzelnen Farben wurden nicht behandelt. F. Jüttner.

Die Messung hoher Temperaturen, und das Gesetz von Stefan. Féry (Comptes rendus 134, 977—980). Verf. benutzt das Gesetz von Stefan, dass die von einem strahlenden Körper der Temperatur T auf einen anderen von der Temperatur t übertragene Wärmemenge R

$$R = a\,(T^4 - t^4)$$

ist, wenn beide Körper die Emissionskraft 1 haben. Wenn t^4 gegen T^4 zu vernachlässigen ist, so ist $R = aT^4$. Nach Kirchhoff ist die Bedingung, Emissionskraft = 1, erfüllt bei allseitig eingeschlossenen Körpern, wie es z. B. bei den am elektrischen Ofen vorkommenden Messungen stets der Fall ist, wo die Oeffnung, die die Strahlung hindurch lässt, genügend klein ist. Verf. lässt die Strahlung in einem Apparat durch eine Linse auf ein Thermo-Element konzentrieren, und misst deren E. M. K. Vergleich des Apparates mit dem Le Chatelier-Pyrometer gab zwischen 1000 und 1500° nicht ein Prozent Unterschied, unterhalb 900° allerdings wegen der Kleinheit der Ausschläge grössere Abweichungen. Verf. bestimmte die Temperatur der positiven Kohle eines Bogenlichtes mit seinem Instrument zu 3490°. H. D.

LITTERATURÜBERSICHT.

(B. f.) = Besprechung folgt.

Wissenschaftliche Elektrochemie.

Annal. d. Phys. **9**, Heft 3, 522—554. H. Hausrath. Eine Differentialmethode zur Bestimmung kleiner Gefrierpunktsdepressionen. (B. f.)

ib. 619—628. M. Planck. Ueber die von einem elliptisch schwingenden Ion emittierte und absorbierte Energie. Mathematische Betrachtungen über dieses Thema.

ib. 642—650. P. Lenard. Ueber die Elektrizitätsleitung in Flammen. (B. f.)

ib. 660—664. W. Wien. Ueber die Natur der positiven Elektronen.

ib. 703—711. G. C. Schmidt. Ueber die chemischen Wirkungen der Kanalstrahlen. (B. f.)

Zeitschr. f. anorg. Chemie **32**, Heft 3, 319—340. Ueber wässerige Ammoniaklösungen. (B. f.)

ib. 341—346. L. Pissarjewsky. Katalyse der Salze der Uebersäuren. (B. f.)

ib. 359—361. E. Rupps. Ueber einen Chlorentwickler und Salzsäure-Elektrolysator für Vorlesungszwecke. (B. f.)

Bericht der deutsch. chem. Ges. **35**, Heft 16, 3404 bis 3405. A. Skrabal. Ueber Darstellung von reinem Eisen. Elektrolytisch aus Ammoniumferrooxalatlösung gefälltes Eisen, welches bekanntlich meistens Kohlenstoff, nach Verf. auch Wasserstoff enthält, wird in einer schwach sauren oder neutralen Lösung von Ferrosulfat oder Mohrschem Doppelsalz als Anode benutzt, während die Kathode ein Platinblech ist, und dies Eisenvoltameter mit sehr schwachen Strömen elektrolysiert. Das erhaltene Eisen war krystallinisch, rein, weiss, löste sich in warmer, verdünnter H_2SO_4 vollständig, aber langsam, unter Entwicklung von vollkommen geruchlosem Wasserstoff. H. D.

ib. 3405—3407. F. M. Jaeger. Ueber die in Leclanché-Zellen entstandenen Krystalle. Die sich in solchen Elementen an den Kohleelektroden absetzenden Krystalle wurden krystallographisch untersucht und ihre Zusammensetzung ermittelt. Sie sind das Doppelammoniaksalz $ZnCl_2 2NH_3$, dieselbe Verbindung, die man erhält, wenn man metallisches Zink in konzentrierte Salmiaklösung bringt. Von Wasser werden die Krystalle unter Bildung von Zinkoxychlorid zersetzt. H. D.

Atti R. Accad. dei Science Roma (5) **11**, II, 145—151. G. Ciamician und P. Silber. Chemische Wirkungen des Lichtes. Verf. haben eine Anzahl organische Stoffe auf ihre Empfindlichkeit gegen die einzelnen Teile des Spektrums untersucht, indem sie die in ein Rohr eingeschmolzenen Stoffe in eine farbige Flüssigkeit einbetteten. Es zeigte sich, dass alle Reaktionen nur durch die stärker brechbaren, nicht durch die roten Strahlen begünstigt wurden, so dass die Wirkung bei allen eine photochemische, nicht durch die strahlende Wärme der Sonne hervorgerufene ist. Es ergab Chinon bei rotem Licht keine Veränderung, in violettem Licht schwarze Nadeln von Chinhydron. Chinon in Alkohol gab in blauem Licht Hydrochinon, Chinhydron und Acetaldehyd. Benzophenon in Alkohol gab nur in violettem Lichte Benzopinakon. Benzil und Alkohol gab Krystalle von Benzilbenzoin. Vanillin und Alkohol gab Dihydrovanillin. In allen letztgenannten Fällen gab rotes Licht keine Aenderung. (Chem. Centralbl. **1902**, II. 1087, Ref. von Roth.)

Lieb. Ann. **323**, 284—323. H. Hofer und M. Moest. Ueber die Bildung von Alkoholen bei der Elektrolyse fettsaurer Salze. (B. f.)

Proc. of Roy. Soc. Edinb. **24**, III, 233—239. Hugh Marshall. Dissociation der Verbindung von Jod und Thioharnstoff. Die Verbindung ist nach der Formel

$$(CSN_2H_4)_2J_2 \rightleftarrows 2CSN_2H_4 + J_2$$

je nach der Temperatur, bei höherer mehr, dissociert. Erniedrigt man die Temperatur, so geht die Dissociation wieder zurück; man kann den Vorgang an der Gelbfärbung der Lösung erkennen. Daneben tritt eine Dissociation nach der Formel

$$(CSN_2H_4)_2J_2 \rightleftarrows (CSN_2H_4)^{\cdot\cdot}_2 + 2J'$$

ein, und zwar um so mehr, je grösser die dissocierende Kraft des Lösungsmittels ist. Demgemäss geht in stärkeren Lösungsmitteln die andere Dissociation zurück. Centralbl. **1902**, II, 1100. H. D.

Il nuov. Cim. (5) **3**, 386; Centralbl. **1902**, II, 1150. E. Salvioni. Gewichtsbestimmungen von kleinen Massen. Verf. beobachtet mittels eines Mikroskops die Durchbiegung eines Glasfadens oder einer feinen Stahlsprungfeder durch die Gewichte. Man kann z. B. Glasfäden mit bis zu 100 mg belasten, und doch noch mit einer Vergrösserung von 1 : 100 mit einer Annäherung von 0,001 mg messen. Verf. konnte so die Verdunstung von Moschus nachweisen. H. D.

Zeitschr. f. angewandte Chemie **15**, Heft 43, 1116 bis 1118. IV. Hauptversammlung der Deutschen Acetylenvereins. (B. f.)

Physik. Zeitschr. **4**, Heft 3, 111—113. F. Harms. Ueber die Emanation des Phosphors. Gegenüber einer Abhandlung von Schmidt, die zu dem Schluss kam, dass bei der Oxydation des Phosphors keine Ionen oder Elektronen entstehen, sondern dass die durch die Oxydation des Phosphors hervorgerufene Leitfähigkeit nur eine scheinbare ist, welche von der Konvektion der Elektrizität durch die festen, nebelförmigen Oxydationsprodukte herrühre, kommt Verf. durch Versuche zu dem Resultat, dass die durch Phosphor erzeugte Leitfähigkeit der der Flammengase ähnlich ist, und dass feste Nebel, z. B. Salmiaknebel, keine eigene Leitfähigkeit haben, sondern die Leitfähigkeit, die durch andere Einflüsse entstanden ist, sogar erheblich herabsetzen. H. D.

Acetylen in Wissensch. u. Techn. **5**, Heft 21, 253 bis 262. J. H. Vogel. Bericht über die IV. Hauptversammlung des deutschen Acetylenvereins zu Berlin. Geschäftliche Verhandlungen.

Comptes rendus **135**, Heft 15, 579—580. J. Thovert. Sur une conséquence de la théorie cinetique de la diffusion. Die kinetische Theorie der Flüssigkeiten lässt vorhersehen, dass der Ausdruck md^2, worin m die Masse eines Moleküls, d die Diffusionskonstante eines gelösten Stoffes ist, bei konstanter Temperatur eine Konstante ist. Verf. hat die Diffusionskonstante einer Reihe von Stoffen in der Konzentration 2,5 g pro Liter bei 18° untersucht und gefunden:

	m	$d\,10^5$	$m\,d^2\,10^{10}$
Methylalkohol	32	1,37	60
Aethylalkohol	46	1,11	57
Allylalkohol	58	0,99	57
Propylalkohol	60	0,98	58
Butylalkohol	74	0,88	57
Amylalkohol	88	0,88	68
Glycerin	92	0,79	57
Phenol	94	0,80	60
Hydrochinon	110	0,73	59
Resorcin	110	0,75	62
Pyrogallol	126	0,66	55
Glukose	170	0,57	55
Mannit	182	0,55	55
Maltose	342	0,41	57
Laktose	342	0,41	57
Raffinose	500	0,355	63

Die Konstanz von md^2 scheint somit genügend verifiziert, um darauf eine annähernde Bestimmung des Molekulargewichtes zu begründen, zumal Verf. eine Methode beschreibt, die die Messung der Diffusionskonstanten sehr einfach gestaltet. H. D.

Naturw. Rundschau **17**, 533—536. J. Stark. Prinzip der elektrolytischen Dissociierung und Leitung in Gasen, Elektrolyten und Metallen. Schluss angekündigt.

Zeitschr. Biolog. **43**, 289—340. G. Galeotti. Ueber die elektrische Leitfähigkeit der tierischen Gewebe. (B. f.)

Elektrochemische Zeitschr. **9**, Heft 8, 169—175. Th. C. Hebb. Ueber eine Bestimmung der Erniedrigungskonstanten des Gefrierpunktes für Elektrolyte. Nach englischem Text übersetzt.

Moniteur scientif. (4) **16**, 793—994. H. Danneel. Berthelot et le second principe. Uebersetzung des Referates dieser Zeitschrift S. 649.

Amer. chem. Journ. **28**, Heft 3, 220—227. R. Abegg und G. Bodländer. Electroaffinity as a Basis for the Sistematization of Anorganic Compounds. Verf. wenden sich gegen die Angriffe von Locke. (B. f.)

ib. **28**, Heft 4, 284—292 H. C. Jones und C. G. Carroll. The Lowering of the Freezing-Point of Aqueous Hydrogen Dioxide produced by certain Salts and Acids. (B. f.)

Journ. of Amer. Chem. Soc. **24**, Heft 10, 944—969. A. A. Noyes und G. V. Sammet. The equivalent Conductivity of the Hydrogen-Ion derived from Transference Experiments with Hydrochloric Acid. (B. f.)

ib. 996—1005. J. H. Long. On the Electrical conductivity of Urine in relation to its chemical Composition. (B. f.)

ib. 1024—1025. S. A. Tucker. Note on the Preparation of metallic Lithium. Es handelt sich um eine für Versuchszwecke geeignete Ausarbeitung der Bunsen-Matthiesenschen Anordnung. In einem gewöhnlichem Porzellantiegel wird Lithiumchlorid eingeschmolzen, durch ein Stück Asbest als Diaphragma wird das Tiegelinnere in zwei Teile geteilt, in die eine Seite ein Kohlestab als Anode, in die andere ein zu einer kleinen Oese gebogener Eisendraht als Kathode getaucht. Das Metall haftet in der Oese leicht, wird herausgehoben und in ein Gefäss mit Oel oder dergl. abgeschwibbt. 5 bis 7 Ampère genügen. Man braucht etwa 110 Volt. Man kann so in kürzester Zeit grössere Mengen des Metalles bekommen. H. D.

Journ. of phisic. Chemistry **6**, Heft 6, 417—427. G. H. Burrows. Experiments on the Electrolytic Reduktion of Potassium Chlorate. (B. f.)

Atti della R. Accad. di Science Modena (3) **4**, 4. Januar 1902. G. Magnanini und A. Venturi. Voltametro scolastico per la elettrolisi dell'acido cloridrico. Ein **H**-Rohr, deren Schenkel von unten durch Gummistopfen mit Kohlestift verschlossen sind, oben jeder mittels eingeschliffenen Stöpsels und Schlauchverbindung mit einer senkrecht stehenden, langen, mit Quecksilber gefüllten Röhre in Verbindung steht, wird mit einer Lösung von einem Teil rauchender Salzsäure und 9 Teilen gesättigter Salzlösung gefüllt und mit geringer Spannung elektrolysiert. Da die Quecksilbersäulen unten untereinander und ausserdem durch Schlauch mit einer Glaskugel in Verbindung stehen, welch letztere also in der Höhe verstellbar ist, so sieht man bei der Elektrolyse die Quecksilberkuppen in den senkrechten Röhren um gleichen Betrag fallen, wodurch bewiesen wird, dass die Volumina der in den Schenkeln entwickelten Gase, Chlor und Wasserstoff, gleich sind. H. D.

Electrochemical Industry **1**, Heft 2, 57—62. Niagara Falls Meeting of the American Electrochemical Society. Bericht.

Technische Elektrochemie.

Zeitschr. f. angew. Chemie **15**, Heft 43, 1105—1113. G. Lunge und G. P. Pollitt. Zur Darstellung von Schwefelsäure-Anhydrid durch die Kontaktwirkung von Eisenoxyd. Verff. haben die SO_3-Bildung mit Hilfe von Eisenoxyd als Katalysator — andere Oxyde sollen ebenfalls genauer untersucht werden — studiert, und zwar den Einfluss des Verdünnungsgrades der Gase mit Luft, der Feuch-

tigkeit, quantitative Leistung der Kontaktsubstanz für Vereinigung der Gase, Einfluss der Temperatur und verschiedener Beimengungen. Bis zu 12 Volumprozent SO_2 ist die SO_3-Bildung unabhängig von der Verdünnung, über 12% ist schädlich. Feuchtigkeit schadet der Kontaktmasse; auch wenn die Kontaktmasse nur an der Luft gelegen hat, hat sie genügend Feuchtigkeit aufgesaugt, um weniger wirksam zu werden, so dass es eines Ueberleitens von glühenden Gasen bedarf, um sie das Maximum der Kontaktwirkung erreichen zu lassen. Die physikalischen Eigenschaften der Kontaktmasse sind zwar von Einfluss, doch ist darüber noch nichts Näheres ermittelt worden. Eine Zumengung von Kupferoxyd wirkt günstig auf die Umwandlung von SO_3; am besten nimmt man kupferhaltige Kiesabbrände. Das Eisenoxyd nimmt bei 700° und darüber leicht grosse Mengen von arseniger Säure auf und erhält eine dadurch oft bis zu 60% höhere katalysatorische Kraft zur Vereinigung von SO_2 mit O. Streicht das SO_3 dann noch über arsenfreies Eisenoxyd, so geht der SO_3-Gehalt wieder zurück. Das Temperatur-Optimum liegt bei reinem Eisenoxyd zwischen 600° und 620°. H. D.

ib. **15**, Heft 44, 1135—1138. E. Haagn. Zur Theorie des Bleikammerprozesses. Verf. bekämpft die von F. Riedel in Heft 34 derselben Zeitschrift entwickelten Ansichten über diesen Prozess.

Elektrochem. Zeitschr. **9**, Heft 8, 161—164. C. Richter. Ueber die Beurteilung verzinkter Eisenwaren. Fortsetzung angekündigt.

ib. 164—168. J. J. Heilmann. Der Akkumulator Max.

Electrochemical Industry **1**, Heft 2, 44, 45. American versus German practice. Der Verf. meint, dass in gewissen Fällen die amerikanische Industrie der deutschen dadurch überlegen ist, dass der Deutsche in unangebrachter Pedanterie bei seinen Prozessen einen dem theoretisch möglichst nahe kommenden Nutzeffekt zu erreichen sucht, und über dem Maximum der Ausbeute, das er erstrebt, das Maximum der Billigkeit übersieht, da die Mittel, mit denen er ersteres zu erreichen sucht, die Kosten des Verfahrens unverhältnismässig erhöhen. Die Herren Amerikaner haben gut reden in Anbetracht der scheinbar unerschöpflichen natürlichen Hilfsmittel pro Kopf der Bevölkerung ihres Landes. Die Frage, welche Methode besser ist, ist nur zulässig, wenn man Länder vergleicht, die in Bezug auf den Quotienten Hilfsmittel / Kopfzahl der Bevölkerung annähernd gleich gestellt sind. Wollte Deutschland industriellen Raubbau treiben, so würde der augenblickliche Erfolg wohl ein grösserer sein, aber da unsere Hauptkraftquellen erschöpflich sind, nämlich unsere Kohlen, müssen wir anders kalkulieren, als solche Länder, die unerschöpfliche Kraftquellen haben, nämlich reichlich Wasserkräfte. Die Amerikaner sollten nur an ihre Petroleumlager denken, mit denen ein unverantwortlicher Raubbau getrieben worden ist, oder an die Folgen, die Spanien durch seinen Raubbau an seinen Wäldern heraufbeschworen hat. H. D.

ib. 49—55. J. W. Richards. The electrochemical Industries of Niagara Falls. Schluss. Verf. beschreibt die Pittsburg Reduction Co., Carborundum Co., International Acheson Graphite Co. und Acker Process Co. H. D.

Engineering and Mining Journ. **74**, Heft 15, 475—476. Titus Ulke. The electrolytic refining of base lead bullion. Beschreibung einer Anlage zur Bleiraffination nach dem Prozess Betts in Trail in Brit. Columbia.

ib. **74**, Heft 17, 541. Cost of milling and cyaniding in western australia.

ib. 544. Some new electrolytic zinc processes. Wiedergabe der in dieser Zeitschr. **8**, 741 besprochenen Prozesse.

Electrical Review **41**, Heft 16, 518. W. Hand Browne. The electric nitrification of the Atmosphere; a description of the apparatur and chemical reaction under the electric arc. (B. f.)

Electrician, London, **50**, Heft 2, 59—60. C. Hering. Point of cutoff in a battery discharge.

Eingelaufene Bücher und Monographieen (B. f.).

Ostwalds Klassiker Nr. 132: Ueber die Kontinuität der gasförmigen und flüssigen Zustände der Materie und Ueber den gasförmigen Zustand der Materie. Von Thomas Andrews. Herausgegeben von A. J. von Oettingen und Kenji Tsuruba aus Japan. Preis 1,40 Mk. Verlag von Engelmann, Leipzig.

Cours d'Électricité theorique et pratique. Par C. Sarazin. Zweite verbesserte und vermehrte Auflage. 752 Seiten. Preis 20 Frs. Verlag von E. Bernard & Cie., Paris.

Fortschritte der Elektrotechnik. Vierteljährliche Berichte über die neueren Erscheinungen auf dem Gesamtgebiete der angewandten Elektrizitätslehre mit Einschluss des elektrischen Nachrichten- und Signalwesens. Unter Mitwirkung von Bombe, Borns, Breisig, Eales, Hartenheim, Maser, Perlewitz, Sprenger, Stade und Starck herausgegeben von Dr. Karl Strecker. 16. Jahrgang (das Jahr 1902). I. Heft. Verlag von J. Springer, Berlin.

Lehrbuch der allgemeinen Chemie. Von Dr. W. Ostwald, Professor an der Universität Leipzig. Zweiten Bandes zweiter Teil. Verwandtschaftslehre, I. Teil, fünfte (Schluss-) Lieferung, Bogen 53 bis 75. Preis 9 Mk. Verlag von Engelmann, Leipzig.

Ostwalds Klassiker Nr. 131: Experimentaluntersuchungen über Elektrizität. Von Michael Faraday. 14. und 15. Reihe. Herausgegeben von A. J. von Oettingen. Preis 0,80 Mk. Verlag von Engelmann, Leipzig.

NEUE BÜCHER.

Chemisches Praktikum. Von A. Wolfrum. I. Analytische Uebungen. XVII und 562 Seiten mit 25 Figuren. Verlag von W. Engelmann, Leipzig 1902. Preis geb. 10 Mk.

Das vorliegende Buch umfasst in seinen drei Hauptteilen die qualitative, die quantitative und die technische Analyse und will dem Studierenden der Chemie ein Leitfaden für alles das sein, was er kennen lernen muss, um für die Anforderungen der Technik gerüstet zu sein. Diesen guten Zweck erreicht der Verf. durch eine bisher ungewöhnliche gleichzeitige Erfahrung in technischen Dingen, wie in den modernen Theorieen der Chemie. Die Vorzüge der ionentheoretischen Schreibart und Darstellungsweise der analytischen Vorgänge werden konsequent benutzt; dabei werden fortwährend praktisch-technische Beispiele und Fragen angezogen, so dass der Referent auch in dieser Hinsicht trotz mangelnder Kompetenz von der Gediegenheit des Inhaltes überzeugt ist. Das Buch sei zugleich als ein erfreuliches Zeichen begrüsst dafür, dass bereits in der technischen Chemie, und dies ist für unsere Zukunft besonders wichtig, die theoretischen Erfahrungen der physikalischen Chemie als brauchbar und notwendig erkannt werden, und so sei ihm der beste Erfolg beschieden. R. A.

HOCHSCHUL- UND PERSONAL-NACHRICHTEN.

Brünn. Als Ordinarius für Elektrotechnik an der deutschen Technischen Hochschule wurde der Chef-Ingenieur Niethammer der Berliner Union-Elektrizitäts-Gesellschaft ernannt.

Darmstadt. Ingenieur Feldmann hat sich für Elektrotechnik habilitiert.

Giessen. Professor Dr. Drude hat den Ruf nach Leipzig abgelehnt.

Göttingen. Zum o. Professor für anorganische Chemie und Direktor des neu zu errichtenden Universitäts-Laboratoriums hat Professor G. Tammann aus Dorpat einen Ruf erhalten und angenommen.

Einheitliche Regelung der philosophischen Doktorpromotionen. Wie in einer Verfügung des preussischen Kultusministers vom 30. Juli an die Universitäts-Kuratoren hervorgehoben wird, haben die Verhandlungen zwischen den beteiligten Bundesregierungen über die einheitliche Regelung der philosophischen Doktorpromotion zur Verständigung über bestimmte Grundsätze geführt, die bis zum 1. Oktober d. J. durchgeführt werden sollten. Es handelt sich dabei lediglich um die geringsten Anforderungen. Festgesetzt wurde unter anderem, dass der Doktorgrad nur auf Grund einer durch den Druck veröffentlichten Doktorarbeit und einer mündlichen Prüfung verliehen werden darf. Die Zulassung zur Promotion ist an den Nachweis der Reife einer deutschen neunklassigen höheren Lehranstalt und eines dreijährigen Universitätsstudiums zu knüpfen. Die Zulässigkeit von Ausnahmen von diesem Erfordernisse ist durch die Promotionsordnung zu regeln und möglichst zu beschränken. Die Gleichmässigkeit der Beurteilung ist anzustreben und thunlichst in der Weise zu regeln, dass nur folgende Urteile erteilt werden: bestanden (rite), gut (cum laude), sehr gut (magna cum laude), ausgezeichnet (summa cum laude).

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie (früher Deutsche Elektrochemische Gesellschaft).

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Landtagsabgeordneten Dr. H. T. Böttinger, Elberfeld, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Bunsen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit, und zwar nach dem Auslande unter Kreuzband, nach dem Inlande ohne solches, wie bei Tageszeitungen. Die Nachlieferung fehlender Nummern ist deshalb im Inlande möglichst bald bei der Bestell-Postanstalt nachzusuchen, ebenso ist diese — wie auch die Geschäftsstelle — von Adressenänderungen zu benachrichtigen. Etwaige weitere Mitteilungen über fehlende Hefte, insbesondere vom Auslande, sind an die Geschäftsstelle zu richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 4. Dezember einschliesslich) zu erheben.

Nr. 836. Lachmann, Professor Dr. Arthur, San Francisco, U. S. A., 1732 Pacific Avenue; durch F. Haber.

„ 837. Wegscheider, Professor Dr. Rud., Wien IX/I, Wasagasse 9; durch R. Abegg.

„ 838. Steyer, Dr. Alphonse, Assistent am chem. Univ.-Lab. Amsterdam; durch E. Cohen.

Adressenänderungen.

Nr. 780. Roepper, jetzt: 133 Phil.-Ellena Street, Philadelphia, Pa.

„ 874. Hatchija, jetzt: Osaka (Japan), Higher Technical School.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

// ZEITSCHRIFT FÜR
ELEKTROCHEMIE.

Herausgegeben

von der Deutschen Bunsen Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie (früher Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft)

unter Leitung von

Prof. Dr. R. ABEGG-Breslau.

Verlag von WILHELM KNAPP in Halle a. S.

Nr. 48. 27. November 1902. VIII. Jahrgang.

Die Zeitschrift für Elektrochemie erscheint wöchentlich einmal an jedem Donnerstag im monatlichen Umfang von etwa 8 Bogen. Das Abonnement kostet vierteljährlich Mk. 5,—. Für Mitglieder der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft kostenfrei. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post (Post-Zeitungs-Katalog Nr. 8485), sowie die Verlagsbuchhandlung von Wilhelm Knapp in Halle a. S., Mühlweg 19, entgegen; Inserate werden für die dreigespaltene Petitzeile mit 30 Pfg. berechnet. Bei Wiederholungen tritt Ermässigung ein.

Die Adresse der Redaktion für Manuskripte u. s. w. ist: Professor Dr. R. Abegg, Breslau, Kaiser Wilhelmstrasse 70. Alle geschäftlichen Zusendungen werden an Herrn Privatdozent Dr. H. Danneel, Aachen, Theresienstrasse 19, erbeten. Von Originalarbeiten werden, wenn andere Wünsche auf den Manuskripten oder Korrekturbogen nicht geäussert werden, den Herren Autoren 25 Sonderabdrücke zugestellt.

Inhalt des achtundvierzigsten Heftes.

Namen- und Sach-Register.

(Fortsetzung umseitig.)

Bei der Redaktion eingegangene Abhandlungen:

F. Foerster und E. Müller: Zur Theorie der Einwirkung der Halogene auf Alkalien (18. 11.). — F. Foerster und K. Gyr: Ueber die Einwirkung von Jod auf Alkalien (18. 11.). — C. Liebenow: Ueber die Dissociation der Elektrolyte (21. 11.). — W. Borchers und L. Stockem: Zu den Mitteilungen des Herrn Kurt Arndt über die Gewinnung metallischen Calciums (24. 11.). — Dr. B. Neumann: Die Calciumcarbid-Reduktionen (24. 11.).

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 48. 27. November 1902. VIII. Jahrgang.

SIEMENSSCHE OZONWASSERWERKE. WIESBADEN-SCHIERSTEIN UND PADERBORN.

Von Dr. *Gg. Erlwein*, Berlin.

Wiesbaden-Schierstein.

Anfang August ist das Ozonwasserwerk Schierstein-Wiesbaden den städtischen Behörden zum Betrieb übergeben worden. Es ist dies das erste Wasserwerk in De tschland, bei welchem das aus Luft auf elektrischem Wege hergestellte Ozon als s :rilisierendes und gleichzeitig oxydierendes Agens zur praktischen Anwendung gelangt. Das Schiersteiner Ozonwasserwerk, das von der Firma Siemens & Halske im Auftrage der Stadt Wiesbaden ausgeführt wurde, ist, wie aus einem Berichte der Elektrochemischen Abteilung der Firma Siemens & Halske, Berliner Werk, in Schillings Journal (Bunte) für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung 1902, Jahrg. 45, Nr. 40 zu entnehmen, für eine stündliche Maximalleistung von 250 cbm Wasser eingerichtet. Jedoch nur in Zeiten grossen Wasserverbrauchs soll die Anlage mit Voll-Leistung gehen, für gewöhnlich hat sie nur 125 cbm zu leisten, so dass also im allgemeinen eine Reserve von 100 % vorhanden ist. Die Anlage ist in zwei selbstständige Betriebshälften zerlegt, von denen jede ihre eigenen Maschinensätze, Ozonapparate und Türme besitzt. Im Interesse der Betriebssicherheit ist die Anlage noch derart angeordnet, dass die Maschinensätze der einen Hälfte leicht gegen die der anderen ausgewechselt werden können, und dass der Strom der Dynamos der einen Betriebshälfte durch einfaches Umlegen eines Schalthebels in die Strombahnen der andern, gewöhnlich als Reserve gedachten Hälfte geleitet werden kann. Auch die Luft-, bezw. Ozonluftleitungen der beiden Hälften zu den zwei Turmreihen können aufeinander umgeschaltet werden.

Der Betrieb in dem Ozonwasserwerk spielt sich in der Weise ab, dass die von den Lokomobilen angetriebenen Gleichstrom- und Wechselstromdynamos einerseits die Motoren der Förderpumpen in Betrieb setzen, anderseits Strom für die Transformatoren liefern. Die Transformatoren (primär 180, sekundär 8000 Volt) arbeiten mit ihrer Hochspannung auf die Ozonapparate, deren Ozonluft durch die Gebläse in die Türme gedrückt wird, in denen das Ozon beim Aufsteigen mit dem herabrieselnden Wasser in Berührung kommt, sich zum Teil löst und dann seine sterilisierende Wirkung ausübt. Das Reinwasser fliesst in die Sammelbrunnen ab und gelangt von hier in das Hochreservoir.

Die in einem Fachwerkbau von 510 qm Grundfläche untergebrachte Ozonanlage besteht, wie der in Fig. 248 dargestellte Grundriss zeigt, aus drei durch Wände voneinander getrennten Teilen: 1. der Maschinenhalle, 2. dem Ozonapparaten- und Transformatorenraum und 3. dem Raum mit den Sterilisationstürmen.

In dem Maschinenraum stehen zwei sechzigpferdige Wolf sche Lokomobilen, zwei Gleich- und zwei Wechselstrom-Maschinen, zwei Centrifugalpumpen mit Elektromotoren-Antrieb und zwei Gebläse für die Luft der Ozonapparate.

Der zweistöckige Ozon-Apparatenraum enthält zu ebener Erde in zwei durch einen Gang getrennten Gruppen 48 Ozonapparate. Jede je einer Betriebshälfte entsprechende Gruppe (vergl. Fig. 249) enthält daher, in vier Reihen übereinanderstehend, 24 Apparate, von denen immer eine Serie von acht Stück an der Hochspannung eines Transformators liegt. Eine solche Serie von acht Ozonapparaten liefert die für einen Sterilisations-Vollturm erforderliche Ozonluft. Die zur Anwendung gekommenen Ozonapparate gehören dem Typus der Siemensschen Röhrenapparate (Glas einerseits, Metall anderseits) an, deren einer Hochspannungspol, infolge der Kühlung der Entladungsfläche durch Wasser, an der Erde liegt. Die Ozonröhren im Sinne der Fig. 250 sind in einem gusseisernen Kasten untergebracht, der aus drei Teilen besteht: aus einem allseitig geschlossenen, mittleren Teil, in den acht Ozonröhren durch Verschraubungen dicht eingelassen sind, einem oberen Teil als

Luftverteilungsbehälter und einem unteren, der den Ozonsammelbehälter bildet. In dem oberen Deckelraum sind, geschützt gegen jede Berührung, die Leitungen des nicht geerdeten Hochspannungspols untergebracht; auf dem Boden des unteren Raumes stehen die Hochspannungscylinder mit **ihren isolierenden, stabförmigen Glasansätzen, und liegt ausserdem auch eine Sicherheits**vorrichtung gegen Kurzschluss durch auslaufendes Kühlwasser des Ozonröhrenraums. Der Deckel, die Vorderwand, sowie der Boden des gusseisernen Kastens bestehen aus eingelegten, dick-

Dispositions-Plan für das Ozon-Wasserwerk in Schierstein a/Rh.

Fig. 248.

wandigen Spiegelglasscheiben, so dass das blaue Leuchten der Ozonröhren, das sichere Zeichen

eine Hochspannungspol geerdet, der andere nicht geerdete Pol mit seinen Zuführungen bei

Fig. 249.

des guten Funktionierens, während des Betriebes vom Betriebspersonal beim Betreten des gewöhnlich dunkel gehaltenen Ozon-Apparatenraumes sofort gesehen werden kann. Da der

der Betriebslage des Apparates unzugänglich ist, so kann der Ozonapparat von allen Seiten ohne irgend eine Gefahr vom Personal berührt und ausgewechselt werden. Die Luftzuleitung zu den

Apparaten und die Ableitung der gebildeten Ozonluft geschieht durch Hauptrohrleitungen, die längs der Apparatenreihen laufen und von denen Abzweigungen zu den Apparaten führen.

In dem Raum mit den Sterilisationstürmen sind zwei voneinander getrennte Reihen Türme aus Mauerwerk aufgestellt (siehe Fig. 251), deren jede aus vier Türmen besteht, wovon einer immer die Reserve bildet. Jeder Vollturm ist durch zwei Querwände in vier Schächte geteilt, die aus einem darüberliegenden Bassin, und zwar durch gemeinsamen Wasserzulauf, das Rohwasser erhalten. Die etwa 4 m hohen Türme, bezw. Schächte sind, wie aus dem in Fig. 252 dargestellten Schnitt zu ersehen ist, etwa 2 m hoch mit Grobkies gefüllt, durch welchen das Wasser in sehr feiner Verteilung nach unten rieselt und dabei dem Ozonluftstrom begegnet, der unter schwachem Ueberdruck nach oben streicht. Der gemeinsame Wasserzufluss zu jedem vierteiligen Vollturm ist mit einem beim Betrieb angehobenen Verschlussventil (siehe *C* in Fig. 252) versehen, das im Fall einer Betriebsstörung in der auf den Vollturm arbeitenden Serie von Ozonapparaten automatisch auf elektrischem Wege geschlossen wird. Durch jeden Vollturm, d. h. durch seine vier Schächte, fliessen pro Stunde 42 cbm Wasser, während gleichzeitig im Gegenstrom zum Wasser 80 cbm Luft durchgehen. Jeder Turm hat unten ein Reinwasser-Sammelbassin mit Ueberlauf in ein gemeinsames Sammelrohr zum Sammelbrunnen, von dem aus das Wasser zum Hochreservoir gepumpt wird.

Ozon-Apparat
Siemens & Halske A.-G.

Fig. 250.

Gegen Betriebsstörungen, die beim Ozonverfahren dadurch eintreten können, dass

1. der Strom in den elektrischen Apparaten und
2. die Luft zu den Sterilisationstürmen versagt,

sind Vorrichtungen getroffen, die bewirken, dass in jedem solchen Fall das Wasserzuflussventil zu den Türmen geschlossen wird. Geht kein Strom mehr durch die Leitung, so wird durch den herabfallenden Hebel eines stromlos gewordenen Magneten das Schliessen des Zuflussventils elektrisch bewirkt. Bleibt die Ozonluft infolge eines Fehlers am Gebläse aus, so fällt eine in der Rohrleitung angebrachte und im Betriebe angehobene Windklappe, macht Kontakt mit einem Stromkreis und bethätigt ebenfalls den Verschluss des Turmventils. In beiden Fällen ertönt gleichzeitig ein Glockensignal so lange, bis der Fehler bemerkt, bezw. beseitigt wird. Es kann also infolge dieser Vorrichtungen, die aus einfachen, jeden Moment leicht kontrollierbaren Apparaten bestehen, kein Wasser, welches nicht der sterilisierenden Ozonwirkung ausgesetzt war, in die Hochdruckleitung gelangen.

Bezüglich des Kraftverbrauchs der Anlage ist zu erwähnen, dass jede Betriebshälfte, entsprechend 125 cbm Wasserleistung pro Stunde, mit etwa 50 HP. geht, wobei etwa 27 HP. auf die Ozonapparate und 22 auf den elektrischen Pumpenbetrieb (Ansaugen 6 m und Heben 12 m) gehen und das Uebrige auf Gebläsebetrieb, Kesselspeisepumpe und Kesselspeisewasser-Reiniger entfällt.

Was die Betriebskosten anlangt, so stellen sich dieselben im Falle Schierstein (die Kosten pro Tonne Kohle mit 7,7 facher Verdampfung zu 20 Mk. gerechnet und eine 250 cbm Stundenleistung angenommen) bei dem Betrieb mit Wolf-

SIEMENS & HALSKE

Fig. 251.

schen, mit Kondensation arbeitenden Lokomobilen pro Kubikmeter Wasser auf 1,4 Pfg., wovon auf die Kohlenkosten für die Ozonherstellung 0,4 Pfg. entfallen. Bei diesem Preise, zu dem noch Verzinsung (4 %) und Amortisation (3 bis 10 %) in Höhe von 0,6 Pfg. hinzukommen. ist zu berücksichtigen, dass die Schiersteiner Anlage insofern kein typischer Fall einer Ozonanlage ist, als sie aus zufälligen Gründen nicht mit einem schon bestehenden Wasserwerk organisch verbunden werden konnte und Pumpenarbeit zu leisten hat, die nicht zum Betrieb eines gewöhnlichen Ozonwasserwerks gehört.

Fig. 252.

Der in der Ozonanlage erreichte bakteriologische Effekt ist nach den umfassenden Versuchen [1]), welche Prof. Proskauer und Stabsarzt Schüder vom Institut (Kochsches) für Infektionskrankheiten, Berlin, in Schierstein während des Probebetriebes ausgeführt haben, und ebenso nach den Versuchen des Fresenius-schen Instituts, sowie nach unseren eigenen Versuchen [1]) ein durchaus zufriedenstellender. Proskauer-Schüder haben mit Wasser gearbeitet, das hochgradig mit Bakterienarten (choleraähnlichen Vibrionen und typhusartigen Coliarten) infiziert war, welche an Widerstandsfähigkeit gegen Desinfektionsmittel den von ihnen in Martinikenfelde [2]) angewandten Bakterien pathogener Natur als gleichartig angesehen werden müssen. Die dabei in Schierstein erzielten Resultate der beiden genannten Forscher bestätigen nur die von ihnen schon vorher in Martinikenfelde erhaltenen Ergebnisse, zu denen das Kaiserliche Gesundheitsamt ebenfalls schon durch frühere Versuche [3]) gelangt war, nämlich dass Ozon in der Konzentration, wie es aus den Siemens-schen Apparaten kommt, bei Benutzung von Sterilisationstürmen mit geeigneter Kiesfüllung die Bakterien pathogener Art alle und die Wasserbakterien fast alle, bis auf einige resistente, aber harmlose, abtötet.

Paderborn.

Im Anschluss an den vorstehenden Bericht über das Ozonwasserwerk Wiesbaden-Schierstein

1) Erscheinen demnächst in der „Zeitschrift für Hygiene und Infektionskrankheiten“ von Prof. R. Koch und Flügge.

1) Ebenda.

2) „Zeitschrift für Hygiene und Infektionskrankheiten“ von Prof. R. Koch und Flügge, Bd. 41.

3) Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte: „Die Behandlung des Trinkwassers mit Ozon“ von Ohlmüller und F. Prall, Bd. 18.

sei hier noch kurz erwähnt, dass einen Monat später als das Wiesbadener Ozonwasserwerk das ebenfalls von Siemens & Halske ausgeführte Ozonwasserwerk Paderborn in Betrieb gesetzt wurde. Der Sterilisationsteil des Paderborner Wasserwerks ist eine genaue Kopie der Wiesbadener Anlage. Nur die Einrichtung der Sterilisationstürme weicht von dem Wiesbadener Werk dadurch ab, dass kaskadenartige Ueberläufe (im Sinne der Fig. 253) angebracht sind, durch welche das aus den Türmen abfliessende, noch Spuren von gelöstem Ozon enthaltende Wasser durch Lüftung von Ozon befreit wird. durch einen Gasmotor. Die Antriebsreserve bildet die durch Anschluss an eine Centrale als Motor gehende Gleichstrom-Erregermaschine. Die Kosten der Antriebskraft sind in Paderborn etwas höher als in Wiesbaden; dagegen verbraucht der Kubikmeter Wasser aber weniger Ozon, so dass diese Differenz der Mehrkosten gegen Wiesbaden wieder aufgehoben wird und annähernd dieselben Werte pro Kubikmeter Wasser wie in Wiesbaden zu rechnen sind. Unter Annahme des Wiesbadener Preises der HP.-Stunde käme der Kubikmeter Wasser inkl. Amortisation und Verzinsung auf etwa 1,6 Pfg.

Fig. 253.

Das Paderborner Ozonwasserwerk, in dem aus prophylaktischen Gründen das zur Wasserversorgung herangezogene Wasser der Paderborner Quellen behandelt wird, hat pro Stunde 50 bis 60 cbm ozonisiertes Trinkwasser zu liefern. Die Anlage arbeitet mit neun Siemensschen Ozonapparaten der oben erwähnten Konstruktion (davon sind drei Reserve) und mit zwei vierteiligen Sterilisationstürmen. Der Antrieb des elektrischen Teils, der aus Gleichstrom-, Wechselstrom-Maschine, zwei Gebläsen und drei Transformatoren besteht und mit den bekannten, automatisch wirkenden Sicherheitsvorrichtungen gegen Betriebsstörungen versehen ist, erfolgt

Mit den Anlagen Wiesbaden und Paderborn ist das Ozonverfahren aus dem Laboratorium in die Praxis übergeführt und hier in Mitbewerb mit den alten Methoden der Wasserreinigung, besonders der Sandfiltration, getreten. Wenn das Ozon im weiteren Dauerbetrieb in bakteriologischer und technischer Beziehung das hält, was es bis jetzt verspricht, so wird es dem Wassertechniker ein erwünschtes Hilfsmittel werden und berufen sein, in vielen Fällen der Trinkwasserversorgung durch Oberflächenwasser eine wichtige Rolle zu spielen.

(Eingegangen: 25. Oktober.)

REPERTORIUM.

CARBIDE.

Ueber ein Oxycarbid des Cers. J. Sterba (Comptes rendus 134, 1056—1058). 172,2 g reines Ceroxyd und 22 g Russ wurden im elektrischen Ofen mit 600 Amp. und 120 Volt eine Minute lang erwärmt. Man erhielt einen krystallinischen braunen Körper der Zusammensetzung $CeC_2\ 2\ CeO_2$. Der Körper ist verhältnismässig haltbar gegen Wasser und Luft und giebt bei Behandlung mit Säuren nichtgesättigte Kohlenwasserstoffe. Verf. hat ausser diesem und dem Carbid CeC_2 keine Carbide bekommen. Ref. kann den Befund nach Versuchen von Herrn Stockem, der diese im vorigen Winter im Institut für Elektrometallurgie in Aachen gemacht hat, bestätigen. Mit Ueberschuss von Ceroxyd erhält man leicht, mit 2000 bis 3000 Watt, den braunen Körper, Ceroxycarbid, ist jedoch Ceroxyd mit Kohle im äquivalenten Verhältnis gemischt, so bekommt man ebenso leicht den goldglänzenden Körper CeC_2. H. D.

Synthese verschiedener Petroleumarten; Beitrag zur Theorie der Bildung natürlichen Petroleums. Sabatier und J. B. Senderens (Comptes rendus 134, 1185—1188). Wie wir in dieser Zeitschrift 8, S. 47 mitteilten, hat Moissan eine Theorie aufgestellt, nach welcher das natürliche Petroleum ein Produkt der Einwirkung von Wasser auf Carbide unter besonderen Umständen sein könne. Diese Theorie erhält nun eine bemerkenswerte Stütze durch vorliegende Arbeit. Verff. liessen durch eine Säule von feinverteiltem Nickel, auf 200⁰ erwärmt, ein Gemisch von Wasserstoff und Acetylen streichen und fanden, dass das Acetylen zum Teil in Aethan, zum Teil aber in eine Flüssigkeit, deren Dichte und physikalische Eigenschaften genau denen des amerikanischen Petroleums glichen, umgewandelt wurde. Die Flüssigkeit beginnt bei 45⁰ zu sieden, bei 150⁰ ist etwa die Hälfte fortdestilliert, und über 250⁰ bleibt nur noch ein geringer Teil, orangegelb und stark fluorescierend, der der gesamten Flüssigkeit vor der Destillation die bekannte blaue Fluorescenz erteilte. Nimmt man statt des Nickels Kobalt oder Eisen, so erhält man ein ähnliches Produkt, nur mehr gefärbt und reicher an nicht gesättigten Kohlenwasserstoffen.

Kaukasisches Petroleum. Moissan und Mouren fanden, dass, wenn man Acetylen über frisch reduziertes Nickel leitet, das Gas teilweise zerfällt in Kohlenstoff und Wasserstoff. Der so entstehende Wasserstoff wirkt nun wieder auf das noch übrig bleibende Acetylen. Verff. erwärmten wieder eine Kolonne von Nickel auf 200⁰, liessen reines Acetylen hindurchstreichen und erhielten flüssige Kohlenwasserstoffe, und zwar eine grünlich reflektierende, aber rötlich durchscheinende Flüssigkeit von durchdringendem Geruch. Dieselbe beginnt bei 60 bis 70⁰ zu sieden. Dicht unter 260⁰ destilliert eine rotgrüne Flüssigkeit von sehr starkem Geruch und der Dichte 0,879. Es bleibt ein Teer von rötlicher Fluorescenz. Die Flüssigkeit wird durch Schwefelsäure und Salpetersäure-Schwefelsäuremischung angegriffen; sie enthält Benzol und Homologe, sowie Styrol, welches beim Stehen in Metastyrol übergeht. Führt man aber den Dampf dieser Flüssigkeit mit einem Ueberschuss von Wasserstoff über eine Kolonne von 200⁰ warmem Nickel, so erhält man eine Flüssigkeit, die von der Salpeter-Schwefelsäuremischung nicht mehr angegriffen wird, farblos ist und einen angenehmen Geruch hat. Die Fraktionen sind:

Zwischen	Dichte bei 0⁰	Zwischen	Dichte bei 0⁰
75—100⁰	0,751	150—175⁰	0,800
100—125	0,762	175—200	0,835
125—150	0,781	200—225	0,864

So unangreifbar sind aber nur die gesättigten Kohlenwasserstoffe und Naphtene, die im kaukasischen Petroleum vorkommen. Obige Fraktionen finden sich im kaukasischen Petroleum wieder, die Dichten der einzelnen Fraktionen desselben liegen zwischen 0,750 und 0,9, z. B. hat die Fraktion zwischen 150 und 175⁰ die Dichte 0,803, also sehr annähernd gleich der analogen Fraktion in dem künstlichen Gemisch. Verff. fassen ihre Erfahrungen folgendermaassen zusammen. Man kann, ausgehend von Wasserstoff und Acetylen, durch Vermittlung fein verteilter Metalle, Nickel und seiner Verwandten, je nach den Versuchsbedingungen, Flüssigkeiten bekommen, die dem kaukasischen Petroleum ähneln und solche, die dem galizischen ähneln, in dem sich aromatische Kohlenwasserstoffe vorfinden. Eine Mischung von Wasserstoff und Acetylen bei weniger hoher Temperatur, z. B. 180⁰, über fein verteiltes Nickel geleitet, liefert amerikanisches Petroleum. Acetylen allein, über Nickel geleitet, giebt unter lebhafter Wärme-Erscheinung ungesättigte Produkte, die, mit Wasserüberschuss wieder über schwach warmes Nickel geleitet, kaukasisches Petroleum liefern. Die Darstellung dazwischenliegender Petroleumarten, gleichzeitig Grenzkohlenwasserstoffe und Naphthene, wird man erhalten, wenn man Acetylen vor der Erwärmung mit einer gewissen Menge Wasserstoff mischt. Wenn man die Behandlung mit Wasserstoff vornimmt bei Temperaturen über 300⁰, nachdem das Acetylen sich bereits infolge der Berührung mit Nickel ent-

zündet hat, so werden die Cyklohexane teilweise gespalten und enthalten dann nicht gesättigte cyklische Kohlenwasserstoffe, wie das Petroleum von Galizien.

Eine Theorie für die Bildung der natürlichen Petroleumlager ergiebt sich hieraus von selber. Man braucht nur anzunehmen, dass irgendwo wasserzersetzende Metalle und Erdalkali- oder Alkalicarbide im Innern der Erde sind (vergl. Kölnische Ztg. Nr. 247 vom 30. März 1902), dass diese mit Wasser in Berührung kommen und dass die entwickelten Gase auf Lager von Eisenmetallen stossen. Natürlich können die anderen Theorieen, die die Entstehung einiger Petroleumlager aus tierischen und pflanzlichen Ueberresten annehmen, sich durchaus mit dieser Theorie vertragen; letztere sind aber nicht im stande gewesen, gewisse Vorkommnisse von Petroleum in Schichten, wo organische Reste nicht anzunehmen sind, aufzuklären. H. D.

WIDERSTAND VON METALLSULFIDEN.

Widerstand von Metallsulfiden. J. Guinchant (Comptes rendus **134**, 1224—1226). Verf. hoffte durch genaue Messungen an den leitenden, metallähnlichen Sulfiden Hinweise auf die Beziehung zwischen metallischer und elektrolytischer Leitfähigkeit zu bekommen. Er nahm zunächst die Bestimmung des Temperaturkoëffizienten der Leitfähigkeit in Angriff, warnt aber mit Recht davor, aus der Richtung des Temperaturkoëffizienten, ob negativ oder positiv, Schlüsse auf die metallische oder elektrolytische Natur der Leitfähigkeit zu ziehen. Stäbe der Sulfide des *Sn*, *Fe*, *Cu*, *Sb* und *Ag* von 5,5 mm Durchmesser und 7 cm Länge wurden bei verschiedenen Temperaturen gemessen.

PbS: Schmelzpunkt 1015°, Kochpunkt 1085°. Zwischen —25° und 100° verläuft die Temperaturkurve des spezifischen Widerstandes ρ geradlinig

$$\rho_t = 0{,}000298\ (1 + 0{,}00501\ t),$$

ändert sich aber ausserhalb dieser Temperatur so, dass man für unter —100° ein Minimum des Widerstandes voraussehen kann.

$t =$	—25	+52,3	118°	240°
$\rho =$	0,000264	0,000377	0,000508	0,000908
$t =$	432	670	840	920
$\rho =$	0,00231	0,00545	0,00899	0,01294

SnS leitet viel schlechter als *PbS*. Es schmilzt bei 1000°, kocht bei 1090°. Der Widerstand wächst mit abnehmender Temperatur, scheint aber nach dem Schmelzpunkt zu konstant werden zu wollen. Zwischen 0° und 100° gilt

$$\rho_t = 1071\ (1 - 0{,}00662\ t)$$

$t =$	15,4	50	100	190	240	322
$\rho =$	963	696	362	123	64,9	18,4
$t =$	414	550	692	840	920	
$\rho =$	5,80	1,77	0,575	0,122	0,061	

FeS schmilzt bei 925° und leitet schon bei tiefen Temperaturen recht gut. Die Temperaturkurve verläuft merkwürdig. Der Widerstand nimmt mit wachsender Temperatur bis 550° ab, wächst dann, um bei 870° denselben Wert zu haben wie bei 200°. Beim Abkühlen sind die Widerstände etwas kleiner als bei denselben Temperaturen während des Anwärmens. Zwischen 0° und 100° kann man aber setzen:

$$\rho_t = 0{,}1114\ (1 - 0{,}00798\ t)$$

Während der Erwärmung:

$t =$	13	90	130	280	350
$\rho =$	0,0998	0,0314	0,00826	0,00125	0,00102
$t =$	495	580	672	868°	
$\rho =$	0,00087	0,00087	0,00099	0,00171,	

während des Abkühlens:

$t =$	868	670	580	465	
$\rho =$	0,00171	0,00112	0,00099	0,00086	
$t =$	350	249	130	95	8°
$\rho =$	0,00079	0,00090	0,00605	0,0273	0,105

Die anderen Sulfide verhalten sich ähnlich, je nach der Grösse ihrer Leitfähigkeit. Für alle wächst die Aenderung des Widerstandes $\frac{d\rho}{dt}$ kontinuierlich mit der Temperatur, und in der Nähe von 0° einen Wert zu passieren, der um so grösser ist, je grösser der spezifische Widerstand selber ist. Dieser Anfangswert ist positiv und bleibt positiv bei den guten Leitern, ist aber negativ bei schlechten Leitern; bei diesen wächst er mit der Temperatur, wird Null und ändert sein Zeichen, wenn die Leitfähigkeit einen genügend kleinen Wert hat. Es scheint also, dass das Vorzeichen des Temperaturkoëffizienten von der Grösse des spezifischen Widerstandes abhängt, und nicht von Begleiterscheinungen, wie elektrolytische Vorgänge u. s. w. Diese Abhängigkeit des Temperaturkoëffizienten der spezifischen Leitfähigkeit ist höchst interessant, da sie sich nach Kohlrausch ebenfalls bei den wässerigen Lösungen wiederfindet (vergl. S. 627). H. D.

GESCHÄFTLICHE MITTEILUNGEN.

Allgemeine deutsche Ausstellung für Gewerbe, Industrie und Landwirtschaft. Die Ausstellung, die von dem Gewerbeverein in Aussig anlässlich seines 30 jährigen Vereinsbestandes veranstaltet wird, soll vom 20. Juni bis 14. September 1903 in Aussig tagen. Als Ausstellungsplatz ist ein 75000 qm grosses,

für einen später anzulegenden Stadtpark bestimmtes Terrain gewählt, und sollen zur Aufnahme der Ausstellungsprojekte grosse Industrie- und Maschinenhallen, auch offene Hallen, gebaut werden; für Privatpavillons ist Platz vorgesehen. Mit der Ausstellung soll ein allgemeiner deutscher Wettstreit für Erfindungen und Neuheiten verbunden werden, wovon besonders die Ausstellung der deutsch-böhmischen Künstler erwähnt sei. Es sind bereits zahlreiche Anmeldungen aus Deutschland und Oesterreich eingelaufen. Der Schluss der Anmeldungen ist der 31. Januar 1903; dieselben sind an den Gewerbeverein zu Aussig zu richten, welcher ausführliche Programme kostenfrei versendet.

Die Allgemeine Elektricitäts-Gesellschaft sandte uns ihren Geschäftsbericht für 1. Juli 1901 bis 30. Juni 1902. Die Bilanz ergab 131021488 Mk. Aktiva und 125387446 Mk. Passiva, so dass 5634042 Mk. zur Verteilung gelangten. Davon waren 8% Dividende 4800000 Mk., Gratifikationen und Wohlfahrtseinrichtungen 240000 Mk., Pensionskassen 240000 Mk., Tantieme für den Aufsichtsrat 120000 Mk. und Vortrag für das nächste Jahr 234042 Mk. Nach der Broschüre ist die Einführung der Nernstlampe ein voller Erfolg geworden. — In dem gegen die Gesellschaft angestrengten Patentprozesse, betreffend Nernstlampe, hat das Reichsgericht unter Aufhebung des Urteils des Patentamtes die Nichtigkeitsklage gegen das erste Nernstpatent abgewiesen, das Patent in vollem Umfange aufrecht erhalten und dem Nichtigkeitskläger die Kosten beider Instanzen auferlegt.

NEUE BÜCHER.

Die Elektrizität in Gasen. Von Dr. Johannes Stark, Privatdozent an der Universität Göttingen. Verlag von Johann Ambrosius Barth. Leipzig, 1902. XXVIII und 509 Seiten mit 144 Abbildungen. Preis geh. 12 Mk., geb. 13 Mk.

Das vorliegende Werk soll, nach Absicht des Verf., ein Versuch sein, den Laien auf diesem speziellen Gebiet mit der Erkenntnis von der Bedeutung der Elektrizität in Gasen bekannt zu machen. „Für die Chemie scheinen die elektrischen Vorgänge in Gasen eine geringe Bedeutung zu besitzen. Indes stehen wir hier erst im Anfang einer Entwicklung, deren Ende sich noch nicht absehen lässt — — — —." „Doch wird die Chemie gerade in der elektrischen Dissociierung ihrer Elemente in gasförmigem Zustande ein Mittel erhalten, diese von einer neuen Seite her zu charakterisieren und Aufschluss über das geheimnisvolle Wirken der Valenz zu gewinnen." (Vorwort VII und VIII.)

Für den reinen Chemiker, d. h. denjenigen, der von der Physik möglichst wenig wissen will, dürfte dieses Buch von geringem Nutzen sein, doch wird glücklicherweise die Anzahl solcher Forscher ständig kleiner. Für den Physiker, besonders den, der sich mit diesem „Erdteil der Physik" näher beschäftigen will, verdient das Buch zweifellos Empfehlung, schon wegen der Vollständigkeit, mit welcher Verf., der ja durch seine eigenen Arbeiten auf diesem Gebiet bekannt geworden ist, das Thema behandelt hat.

Der Rezensent muss das Werk aber vom Standpunkt des physikalischen Chemikers beurteilen, und für diesen dürften einige Kapitel von Wert sein, und von diesen soll hier die Rede sein. Zuerst einige Worte über das Buch im allgemeinen.

Als ein Mangel ist hervorzuheben, dass ein alphabetisches Sachregister fehlt, doch soll hierfür wahrscheinlich das umfangreiche Inhaltsverzeichnis (14 Seiten) dienen. Unter diesen Umständen ist es schwer, irgend eine spezielle Frage aufzufinden. Ferner könnte die Tabelle der Litteraturabkürzungen vollständiger sein — z. B. was bedeutet „E" in Muzino E. 46, 399 (1900) [auf S. 86]? N. C. [S. 102] ist wohl eine Abkürzung für Nuovo Cimento. Uebrigens hätte das bekannte Buch von J. J. Thomson (übersetzt von Ewers), sowie die Broschüre von Giesel (Ahrens' Sammlung) erwähnt werden sollen.

Ueber den Druck des Buches kann nicht geklagt werden, doch erscheint die Kursivschrift ein wenig zu viel benutzt. Man bekommt hierdurch den Eindruck, dass man fortwährend angeschrieen wird. Die Figuren sind meist gut ausgeführt, nur dass die Schattierung bei denen, welche die Erscheinungen, die bei der Entladung durch Gase auftreten, erläutern sollen, etwas besser hätte sein können. So z. B. auf S. 140 sieht es aus, als ob Verf. einen Weisspinsel abzubilden versucht hätte. Die Abbildung des Lichtbogens (S. 155) erfüllt ja schliesslich ihren Zweck, doch ist sie kaum als hübsch zu bezeichnen.

Das erste Kapitel des ersten Teiles behandelt die Apparate und Methoden, die beim Arbeiten mit Gasentladungen in Betracht kommen, und man kann kaum sagen, dass der Verf. dies gut gemacht hat. Auf S. 7 hätte der Stromwender der Reichsanstalt für Hochspannung (Wissenschaftl. Abh. Bd. 3) eingeführt werden sollen. Auf S. 8 steht: „eine amalgamierte Jodkadmiumelektrode" (?!!). § 8 über die Stromgefässe ist unnötig kurz geschrieben. Jedenfalls hätte Verf. „Kaysers Handbuch der Spektroskopie" citieren können. §§ 6 bis 9 sollten, wenn eine zweite Auflage dieses Buches verlangt wird, unter Benutzung des Werkes von Travers (Manipulation of Gases) ganz umgeschrieben werden. Das zweite Kapitel dieses Teiles giebt einen Ueberblick über die Elektronen- und Ionenhypothese im allgemeinen und einige Schlussfolgerungen, die aus ihr gezogen werden können. Dieses Kapitel ist interessant, schon wegen der darin enthaltenen Hypothesen.

Der zweite Teil des Buches behandelt die Ionisierung und Elektrisierung, und umfasst 80 Seiten. Ueber den Inhalt sei nur bemerkt, dass die Arbeiten des Verf. zu Ungunsten derjenigen anderer Autoren etwas zu ausführlich besprochen zu sein scheinen.

Der dritte Teil ist vorwiegend physikalischer Natur. Die Paragraphen über den Lichtbogen dürften jedoch allgemeiner interessieren.

Der vierte Teil hat als Thema: „Der Mechanismus der elektrischen Strömung.“ Kapitel 1 behandelt auf 40 Seiten die Konstanten der Ionen.

Im fünften Teil finden wir die Besprechung der Ionenstrahlen und im sechsten die der Kräfte.

Der siebente Teil behandelt die thermischen, optischen und chemischen Wirkungen und ist einer der interessantesten Teile des Werkes, wenigstens für den Nichtphysiker.

Verf. meint, dass gegen die theoretische Seite des Buches viel Opposition gemacht werden und die Nomenklatur Anlass zu Tadel geben wird.

Ref. stimmt hiermit einigermaassen überein. Solche Ausdrücke, wie z. B. Innenionisierung u. s. w., können kaum als glücklich bezeichnet werden. Verf. ist auch wohl zweifellos Anhänger der Elektronentheorie, wonach das Elektron — die kleine Masse, welche ungefähr $^1/_{1000}$ der Masse eines *H*-Atoms beträgt — als Urstoff aufzufassen ist, und aus dessen Teilchen die Elemente irgendwie zusammengesetzt sind. Doch giebt es eine andere, und, wie Ref. glaubt, plausiblere Theorie über die Masse dieses Elektrons, welche wir dem Amerikaner Richards verdanken (Zeitschr. f. phys. Chemie 40). Die neuerdings von Trowbridge veröffentlichte Arbeit, worin gezeigt wird, dass vollkommen trockene Gase überhaupt nicht leiten, spricht auch dafür, dass ein Gas ionisiert wird, aber bei Gegenwart von Wasser. Es ist nämlich ausserordentlich schwer, die letzten Spuren Wasserdampf zu entfernen, und so wird wohl in den meisten bisher untersuchten Fällen das Gas nicht vollkommen trocken gewesen sein. Ob diese Vermutung richtig ist, muss die Zukunft entscheiden.

Bedauerlich erscheint schliesslich, dass Verf. die Besprechung der Arbeiten ganz ohne Kritik gelassen hat. So wird ohne weiteres die Arbeit von Baly, obgleich sie ganz bedenklich ist, auf S. 287 im Kapitel über die Trennung gemischter Gase, angeführt.

Die Bemängelungen des Ref. sollen den Wert des Buches nicht beeinträchtigen, sondern sie entsprechen nur dem Wunsch des Verf., dass er auf Fehler und Lücken aufmerksam gemacht werde. Es sei also das vorliegende Werk allen denjenigen, die sich für dieses hochinteressante und jedenfalls sehr zukunftsreiche Gebiet interessieren, empfohlen. G. Rudorf.

Logarithmische Rechentafel für Chemiker. Von F. W. Küster. 3. Auflage. 93 Seiten. Verlag von Veit & Co., Leipzig 1902.

Das Neuerscheinen dieses nützlichen Büchleins darf mit lebhafter Freude begrüsst werden. Schon die schnelle Folge der Auflagen beweist, wie unentbehrlich es sich gemacht hat, und so wird es auch zu einem guten Teil beitragen, den leidigen Streit um die Atomgewichtsbasis ohne tönende Worte aus der Welt zu schaffen. Die neue Auflage enthält eine ganze Reihe nützlicher neuer Tafeln: Eine derselben giebt die Faktoren, um mittels der Zahlen zur volumetrischen Stickstoffbestimmung jedes beliebige andere Gas, oder durch ein Gas analytisch bestimmte Substanz berechnen zu können; eine weitere giebt Zahlen und Anweisung zur Berechnung indirekter Analysen, die nächste die für Molekulargewichtsbestimmungen nach der Dampfdichte, sowie aus Gefrier- und Siedepunkten nötigen Konstanten und Formeln, dann folgt eine Reduktionstafel für Volumbestimmung von Messgefässen durch Auswägen, eine Tafel über elektrochemische Konstanten, die sehr nützlich für das Laboratorium ist, eine nächste giebt Löslichkeiten wichtiger Salze bei 15°, und den Schluss bildet ein Tafelpaar, das aus dem spezifischen Gewicht gegebener Lösungen den Verdünnungsfaktor, resp. die pro Liter Lösung nötige Anzahl Kubikcentimeter zur Bereitung einer Normallösung zu entnehmen gestattet.

Diese nützlichen und, wie der Name des Verf. verbürgt, zuverlässigen neuen Zahlen werden zweifellos diesem nützlichen Werkzeug des Laboratoriums viele neue Freunde zu den alten gewinnen.

Bei dieser Gelegenheit sei darauf hingewiesen, dass die so sehr erwünschte Einheitlichkeit der von Chemikern und Physikern zu benutzenden Atomgewichte vielleicht am besten dadurch erreicht würde, dass die Atomgewichtskommission eine, und zwar die vorliegende Küstersche Rechentafel zur allgemeinen Benutzung empfiehlt. Dafür spricht, dass sie die einzige solche Tafel ist, die mehrere Auflagen erlebt hat und somit bereits in 4500 Exemplaren verbreitet ist. Die Thatsache, dass die letzte Auflage in 1 $^1/_2$ Jahren konsumiert wurde, zeugt zugleich dafür, dass die allgemeine Neigung keineswegs, wie es die Sprecher der Wasserstoffpartei glaubhaft machen wollen, gegen die Sauerstoff-Grundlage geht! Es wäre gewiss erstrebenswert und erreichbar, dass die Atomgewichtskommission sich mit dem Verfasser und Verleger dahin vereinigte, die unter beiderseitiger Kontrolle herzustellenden Neuauflagen in bestimmtem Turnus erscheinen zu lassen.

R. A.

Die Theorie der elektrolytischen Dissociation. Von Max Roloff. Verlag von Julius Springer, Berlin, 1902. Preis 2 Mk.

Verf. giebt in dem Büchlein, das den Abdruck einer Reihe von vor einem technischen Hörerkreis gehaltenen Vorträgen darstellt (vergl. auch Zeitschrift für angewandte Chemie 1902, Heft 22 bis 24), eine recht gelungene Darstellung der Theorie der elektrolytischen Dissociation und ihrer geschichtlichen Entwicklung. Die schon von Davy, Faraday, Hittorf, Kohlrausch beobachteten Erscheinungen bei der Elektrolyse zwingen uns ebenso wie die von Raoult, van't Hoff u. a. erhaltenen abnormen Werte des osmotischen Druckes in Salzlösungen zu der Annahme, dass die Molekeln in denselben in ihre freien Ionen dissociiert sind. Doch erscheint dem Ref. die im zweiten Kapitel versuchte kinetische Ableitung der osmotischen Gesetze unzulänglich. In den drei folgenden Kapiteln werden die verschiedenen Methoden zur Berechnung des Dissociationsgrades angegeben, einige Einwände gegen die Theorie widerlegt und die wichtigsten Anwendungen derselben auf chemische

Gleichgewichtszustände besprochen (Löslichkeitsbeeinflussung, Hydrolyse, Fällungsreaktionen u. s. w.).

Neu ist eine theoretische Ableitung der empirischen van't Hoffschen Formel $K = \frac{c^3}{c_0^2}$, die das Gleichgewicht zwischen Ionen und undissociierten Molekeln für starke Elektrolyte darstellt. Auf Grund der Helmholtzschen Theorie der Dielektrika macht Verf. die Annahme, dass die Eigendissociation des Wassers durch die Anwesenheit der Salzionen vergrössert wird, und zwar setzt er die Dissociationskonstante des Elektrolyten $K\left(= \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}\right)$ dem Dissociationsgrad des Wassers proportional. Durch eine einfache Rechnung ergiebt sich hieraus die van't Hoffsche Formel.

Abgesehen davon, dass nach neueren Untersuchungen die Abweichungen der starken Elektrolyse vom Ostwaldschen Verdünnungsgesetz andere Ursachen zu haben scheinen, steht die Grundannahme des Verf. im Widerspruch mit der Erfahrung. Die verschiedenartigen Methoden zur Berechnung der Dissociationskonstante des Wassers haben, wie Verf. selbst ausführlich dargelegt, zu einem übereinstimmenden Werte geführt. Demnach ist derselbe, und damit auch der Dissociationsgrad des Wassers unabhängig, von der Anwesenheit anderer Elektrolyte, und die theoretische Ableitung der empirischen van't Hoffschen Formel ist als missglückt zu bezeichnen. Bis auf diesen Lapsus ist das Buch sehr nützlich und empfehlenswert, und als ein besonderes Verdienst ist die ausserordentlich sorgfältige und reichhaltige Aufführung der Litteratur namentlich für die Vorgeschichte der Dissociationstheorie hervorzuheben. Sackur.

HOCHSCHUL- UND PERSONAL-NACHRICHTEN.

Karlsruhe. An der Technischen Hochschule habilitierten sich der erste Assistent an der elektrotechnischen Anstalt Ole Sivert Bragstad als Privatdozent für Elektrotechnik, und der Abteilungsvorstand an der grossherzoglichen chemisch-technischen Prüfungs- und Versuchsanstalt Dr. Paul Eitner als Privatdozent für chemische Technologie.

Marburg. Der Leiter der landwirtschaftlichen Versuchsstation Dr. Haselhoff habilitierte sich mit einer Antrittsvorlesung „Ueber den Kreislauf des Stickstoffs in der Natur".

Münster. Unser Ehrenpräsident Geheimrat Prof. Dr. Hittorf ist durch Verleihung des „Roten Adlerordens zweiter Klasse mit Eichenlaub" ausgezeichnet worden.

Pribram. An der Bergakademie wurden die a. o. Professoren Dr. Theurer für Mathematik und Physik und Harpf für Chemie zu ordentlichen Professoren ernannt.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie (früher Deutsche Elektrochemische Gesellschaft).

Entsprechend den Beschlüssen der diesjährigen Hauptversammlung wird die Hauptversammlung 1903 im Anschluss an den Internationalen Kongress für angewandte Chemie in Berlin in der Pfingstwoche stattfinden. Abgesehen von einer geschäftlichen Sitzung werden unsere Sitzungen mit den Sitzungen der Sektion X des Kongresses: Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie, zusammenfallen. Die Durchführung der Arbeiten der Sektion X liegt in unserer Hand. Nach einem Beschluss des Organisations-Komitees für den Kongress soll bei den Verhandlungen in erster Linie darauf gesehen werden, Themata zum Vortrag zu bringen, die Tagesfragen betreffen und an die sich eine fördernde Besprechung anschliessen kann. Wir haben bis jetzt in Aussicht genommen, referieren zu lassen über die Chemie des Carbids in wissenschaftlicher und technischer Beziehung, und es sollen ferner Referate, bezw. Vorträge stattfinden über die Bedeutung der Elektrochemie für die Darstellung organischer Stoffe, über die physikalische Chemie der Schwefelsäurefabrikation und über die elektrochemische Verwertung des atmosphärischen Stickstoffes.

Wir richten nun an unsere Mitglieder die Bitte, uns möglichst bald weitere Themata aus dem Gebiete der angewandten physikalischen Chemie und besonders der Elektrochemie zu bezeichnen, die sich zur Verhandlung auf dem Kongress eignen.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Landtagsabgeordneten Dr. H. T. Böttinger, Elberfeld, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Bunsen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit, und zwar nach dem Auslande unter Kreuzband, nach dem Inlande ohne solches, wie bei Tageszeitungen. Die Nachlieferung fehlender Nummern ist deshalb im Inlande möglichst bald bei der Bestell-Postanstalt nachzusuchen, ebenso ist diese — wie auch die Geschäftsstelle — von Adressenänderungen zu benachrichtigen. Etwaige weitere Mitteilungen über fehlende Hefte, insbesondere vom Auslande, sind an die Geschäftsstelle zu richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Herausgegeben

von der Deutschen Bunsen Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie (früher Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft)

unter Leitung von

Prof. Dr. R. ABEGG-Breslau.

Verlag von WILHELM KNAPP in Halle a. S.

Nr. 49. 4. Dezember 1902. VIII. Jahrgang.

Die Zeitschrift für Elektrochemie erscheint wöchentlich einmal an jedem Donnerstag im monatlichen Umfang von etwa 8 Bogen. Das Abonnement kostet vierteljährlich Mk. 5,—. Für Mitglieder der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft kostenfrei. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post (Post-Zeitungs-Katalog Nr. 8485), sowie die Verlagsbuchhandlung von Wilhelm Knapp in Halle a. S., Mühlweg 19, entgegen; Inserate werden für die dreigespaltene Petitzeile mit 30 Pfg. berechnet. Bei Wiederholungen tritt Ermässigung ein.

Die Adresse der Redaktion für Manuskripte u. s. w. ist: Professor Dr. R. Abegg, Breslau, Kaiser Wilhelmstrasse 70. Alle **geschäftlichen Zusendungen** werden an Herrn Privatdozent Dr. H. Danneel, Aachen, Theresienstrasse 19, erbeten. Von Originalarbeiten werden, wenn andere Wünsche **auf den Manuskripten** oder **Korrekturbogen** nicht geäussert werden, den Herren Autoren 25 Sonderabdrücke zugestellt.

Inhalt des neunundvierzigsten Heftes.

Namen- und Sach-Register.

(Fortsetzung umseitig.)

Bei der Redaktion eingegangene Abhandlung:

Le Blanc u. Brode: Ueber die Elektrolyse von geschmolzenem Aetznatron. Eine Entgegnung an R. Lorenz (29. 11.).

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 49. 4. Dezember 1902. VIII. Jahrgang.

BEITRAG ZUR ELEKTROLYSE DER AMEISENSÄURE UND OXALSÄURE, SOWIE DES KALIUMKARBONATS.

Von *Franz Salzer*.

(Aus dem Elektrochemischen Laboratorium der Königl. Sächs. Technischen Hochschule zu Dresden.)

1. Einleitung.

Im Gegensatze zur elektrolytischen Reduktion hat die Oxydation durch Elektrolyse für organische Verbindungen bisher nur geringe Bedeutung erlangt, da der Sauerstoffdruck an der Anode häufig so stark ist, dass eine partielle Oxydation bei komplizierteren organischen Verbindungen vielfach nicht erreicht werden kann, und vollständige Verbrennung stattfindet.

So kann z. B. nach meinen Erfahrungen ein Körper von der hohen Beständigkeit des Pyridins bei gewöhnlicher Temperatur auch an platinierter Anode elektrolytisch vollständig zu Kohlensäure, Essigsäure, Blausäure und anderen einfachen Abbauprodukten verbrannt werden. Der Grund dieser starken Oxydationskraft des elektrolytischen Sauerstoffs dürfte darin zu suchen sein, dass, wie Foerster und Müller [1]) kürzlich näher erörterten, der Sauerstoff im Verlauf einer Elektrolyse immer schwerer bei immer höheren Potentialen entweicht, welche schliesslich fast ein Volt über dem Potential des Sauerstoffes liegen.

Um die anodischen Vorgänge bei der elektrolytischen Oxydation näher zu untersuchen, bediente ich mich der als ausgezeichnete Reduktionsmittel bekannten Ameisensäure und Oxalsäure, welche ja glatt zu Kohlensäure oxydiert werden. Meine Untersuchungen bezweckten ferner, zu beobachten, ob das an der Anode entweichende Kohlensäuregas denselben Spannungsunterschied zwischen glatter und platinierter Platinelektrode hervorruft, wie es für Sauerstoff sowie für Wasserstoff beobachtet wurde.

Wenn meine Versuche die hier auftretenden Fragen noch nicht erschöpfend behandeln konnten, teile ich sie doch mit, da sie vielleicht für die Beurteilung der Vorgänge an gasentwickelnden, glatten Elektroden Berücksichtigung verdienen.

1) Diese Zeitschrift **8**, 532.

2. Versuchsanordnung.

Zur Elektrolyse verwendete ich ein etwa 140 ccm fassendes cylindrisches Glasgefäss, das mit einem sechsfach durchbohrten Gummistopfen luftdicht verschliessbar war. Drei Bohrungen dienten für die Elektroden, eine für das Gasableitungsrohr, eine für das Thermometer und eine für die Entnahme von Flüssigkeitsproben zur Analyse.

Die Kathoden waren parallel zu beiden Seiten der Anode in einer Entfernung von 2 cm angebracht und wurden in allen Fällen, um alle kathodischen Spannungsveränderungen auszuschliessen, platiniert; die Platinierung geschah mit der Platinierungsflüssigkeit von Lummer und Kurlbaum [1]). Die Anode hatte eine beiderseitige Oberfläche von 28 qcm und wurde, falls sie in glattem Zustande zur Verwendung kam, vor jedem Versuche ausgeglüht. In den Stromkreis war ein Strommesser und ein Knallgasvoltameter eingeschaltet, letzteres, um die jeweilig vorhandene Stromausnutzung in der Zelle durch Gasanalyse feststellen zu können. Als Spannungsmesser diente ein Präzisionsvoltmeter von Siemens & Halske, das infolge seiner ausgezeichneten Dämpfung und des hohen Widerstandes ohne weiteres gestattete, nach Unterbrechung des Stromes die dann zwischen den Elektroden herrschende Spannung, den p-Wert nach Foerster und Müller abzulesen. Die Temperatur war während der Versuche möglichst konstant gehalten.

3. Elektrolyse der Ameisensäure.

Die Zersetzung der Ameisensäure durch Elektrolyse wurde von Bunge [2]), Jahn [3]) und Petersen [4]) untersucht. Nach Jahn ist der anodische Vorgang bei der Elektrolyse in der

1) Siehe Kohlrausch, Wied. Ann. **60**, 315 bis 331.
2) Chem. Centralblatt 1881, 104.
3) Ann. der Physik und Chemie, **37**, 408.
4) Zeitschr. f. physik. Chemie, **33**, 106.

Lösung: n. H_2SO_4, n. $HCOOH$. Menge: 135 ccm. Stromstärke: 1 Amp. Stromdichte: 0,036 Amp/qcm.
Temperatur: 25°.

Versuch 1. Anode glatt.

Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmenspannung in Volt	p in Volt	Oxydation in % der Stromarbeit	Konzentration der Ameisensäure
1 Min.	2,62	1,7	—	—
4 „	2,64	—	—	—
10 „	2,63	—	—	—
15 „	2,65	—	—	—
20 „	2,66	—	—	—
30 „	2,66	—	39,8	—
2 Std.	2,645	—	43,2	—
4 „	2,57	–	56,8	—
5 „	2,485	—	66,9	0,64 norm.
6½ „	2,43	—	68,7	—
7½ „	2,4	—	64,5	—
8 „	2,4	—	61,8	0,33 „
Ohne den Strom zu unterbrechen, wurde die Anfangskonzentration hergestellt.				
8½ Std.	2,4	1,7 — 1,8	67	—

Versuch 2. Anode platiniert.

Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmenspannung in Volt	p in Volt	Oxydation in % der Stromarbeit	Konzentration der Ameisensäure
Anfangs starkes Schwanken, dann rasches Steigen.				
15 Min.	1,9	1,24	—	—
20 „	2,07	—	—	—
25 „	2,13	—	—	—
30 „	2,17	—	82,5	—
75 „	2,23	—	83,7	—
2 Std.	2,27	—	81,9	—
3 „	2,3	—	78,2	—
4 „	2,3	—	75	0,52
Ohne den Strom zu unterbrechen, wurde die Anfangskonzentration hergestellt.				
4½ Std.	2,32	—	—	—
4¾ „	—	—	83,5	—
6 „	2,33	—	81,3	—
8 „	2,335	1,76	—	—

Weise aufzufassen, dass die Anionen der Ameisensäure $HCOO$ nach ihrer Entladung teilweise mit H_2O unter Sauerstoffentwicklung wieder Ameisensäure geben, teilweise zu CO_2 und H_2O oxydiert werden. Bei der Elektrolyse einer konzentrierten Natriumformiatlösung erhielt Jahn Wasserstoff an der Kathode und Kohlensäure an der Anode und keinen Sauerstoff. Petersen stellte den Einfluss der Stromdichte und Konzentration fest und fand, dass durch Erhöhung beider Faktoren auch die Stromausbeute an Kohlensäure wächst. Diese Untersuchungen wurden an glatten Platinanoden ausgeführt.

Da es bei meinen Versuchen darauf ankam, aus dem Verlauf der Klemmenspannung Schlüsse auf die etwaigen Aenderungen des Anodenpotentials zu ziehen, musste darauf geachtet werden, dass der Widerstand des Elektrolyten infolge des Verbrauches des Depolarisators möglichst wenig sich ändert. Daher wurde Wert darauf gelegt, in verhältnismässig stark schwefelsaurer, bezw. alkalischer Lösung zu arbeiten.

A. Versuche in schwefelsaurer Lösung.

Der Verlauf der Klemmenspannung bei den Versuchen 1 u. 2 ist in der Kurventafel I (Fig. 254) graphisch wiedergegeben. Dabei ist die Zeit als Abscisse, und zwar erst in Minuten, dann in Stunden aufgetragen. Die ausgezogenen Linien beziehen sich auf die platinierten, die gestrichelten auf die glatte Anode.

Betrachten wir zuerst die Vorgänge an platinierter Anode. Hier steigt die Spannung erst rasch, dann langsam an, ähnlich, wie es Foerster

Kurventafel I.
n. H_2SO_4, n. $HCOOH$.

Klemmenspannung in Volt: 2,7; 2,6; 2,5; 2,4; 2,3; 2,2; 2,1; 2
Minuten: 20; 40; 60; 80 — Stunden: 2; 3; 4; 5; 6

Fig. 254.

und Müller bei der Elektrolyse von Schwefelsäure[1]) beobachtet haben. Die an der Anode stürmisch entweichende Kohlensäure scheint auf die Anodenspannung keinen Einfluss auszuüben. Der p-Wert ist anfangs unter der Zersetzungsspannung von n. H_2SO_4 (1,68 Volt), am Schlusse ein wenig über derselben. Da zu Beginn der Elektrolyse eine Gasanalyse wegen der in der Zelle noch vorhandenen Luft nicht vorgenommen werden konnte, war nicht der Nachweis zu erbringen, ob bereits anfangs Sauerstoff entladen

1) Diese Zeitschrift **8**, 530.

wurde. Nach 30 Minuten war die Spannung gegen den Anfangswert um 0,27 Volt gestiegen, jetzt zeigte die Analyse, dass sich Sauerstoff entwickelte. Ameisensäure in schwefelsaurer Lösung ist daher bei der von mir eingehaltenen Konzentration und Stromdichte nicht im stande, die Sauerstoffentwicklung ganz zu unterdrücken, es tritt an der Anode Kohlensäure neben Sauerstoff auf. Letzterer bewirkt, dass auch hier, ähnlich wie bei der Elektrolyse von reiner n. H_2SO_4 ein Spannungsanstieg von 2,17 bis 2,33 Volt stattfindet. Auf die Oxydation hat dieser keinen wesentlichen Einfluss, denn nach 4 Stunden war etwa die Hälfte der Ameisensäure verbrannt und die Oxydation um 8 % gesunken. Nachdem so viel konzentrierte Ameisensäure zugesetzt wurde, dass sie in gleicher Konzentration wie zu Anfang vorhanden war, stellte sich kein anderer als der frühere Oxydationswert ein.

Ganz eigentümlich und vollständig verschieden davon verläuft die Oxydation an glatter Anode. Die Spannung ist nach 15 Minuten um 0,73 Volt höher als an platinierter Anode, also etwa um ebensoviel, als es bei Abwesenheit von Ameisensäure der Fall sein würde, erreicht nach 20 Minuten einen höchsten Wert von 2,66 Volt, behält diesen eine Zeit lang konstant bei, um dann regelmässig, erst langsam, schliesslich rascher auf den Wert 2,4 Volt zu sinken, auf dem sie nunmehr verharrt.

Nach 8 Stunden beträgt der Spannungsunterschied zwischen der glatten und platinierten Anode nur 0,07 Volt, d. h. nicht mehr, als nach

Lösung: 2 n. $HCOOH$. Menge: 135 ccm.
Stromstärke: 1 Amp. Stromdichte: 0,036 Amp/qcm.
Temperatur: 25°.

Versuch 3. Anode glatt.				Versuch 4. Anode platiniert.			
Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmenspannung in Volt	Oxydation in % der Stromarbeit	Konzentration	Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmenspannung in Volt	Oxydation in % der Stromarbeit	Konzentration
3 Min.	6,55	—	—	3 Min.	4,95	—	—
10 „	6,64	—	—	10 „	5,15	—	—
15 „	6,68	—	—	30 „	5,3	98,5	—
20 „	6,69	—	—	60 „	5,4	99	—
25 „	6,7	—	-	90 „	5,6	98,8	—
30 „	6,7	54,2	—	2 Std.	6	97	1,75 n.
75 „	6,78	61,4	—	4 „	6,6	95,6	—
105 „	6,8	64	1,77 n.				
2½ Std.	6,8	71,4	1,63 „				
6½ „	7,14	84,2	—				
8 „	7,48	88,3	1,19 n.				
9 „	7,7	84	1,01 „				

Foerster und Müller durch die an glatter Anode eintretenden Verarmungen ungefähr bewirkt werden müsste. In demselben Masse, wie die Spannung sinkt, steigt die Oxydation von 40 auf 67 Prozent der anodischen Stromarbeit.

Ganz ähnlich verhält sich reine Ameisensäure an glatter und platinierter Elektrode wie Versuche 3 und 4 zeigen.

B. Elektrolyse der Ameisensäure in wässeriger Lösung.

Wenn auch die Versuche mit platinierter und glatter Anode nicht gut vergleichbar sind, nachdem durch die nahezu 100prozentige Oxydation an platinierter Anode die Flüssigkeit viel rascher verarmt, so erhalten wir doch ein ungefähres Bild wenigstens über den Oxydationsverlauf. Die zur Verbrennung der Ameisensäure dienende anodische Stromarbeit ist an platinierter Anode wiederum grösser als an glatter, steigt hier aber im Verlauf der Elektrolyse bis nahezu an solche Werte heran, welche auch dort beobachtet worden sind.

Wenn bei der Elektrolyse der Ameisensäure in wässeriger Lösung nicht auch die Spannung an glatter Anode sinkt, so rührt dies daher, dass die Konzentration der ohnehin schlecht leitenden Ameisensäure sinkt, der Badwiderstand also stark ansteigt.

Leitfähigkeitsbestimmungen ergaben, dass 2 n. $HCOOH$ etwa 26 mal, 1 n. $HCOOH$ etwa 36 mal so schlecht leitet als n. H_2SO_4 bei der Temperatur von 25°. Danach sollte sich bei obiger Versuchsanordnung der Widerstand des Elektrolyten zwischen Beginn und Ende des Versuches 3, wo die Konzentrationsänderung etwa 50 % betrug, um höchstens 2,5 Ohm ändern, dies bedeutet bei 1 Amp. Stromstärke 2,5 Volt Spannungszuwachs. Die Spannung ist aber bei Versuch 3, also an der glatten Anode, nur um 1,2 Volt gestiegen, das Anodenpotential muss folglich gesunken sein.

C. Elektrolyse des Natriumformiats.

Ameisensaure Alkalisalze werden durch anodische Oxydation in Karbonate verwandelt. Letztere geben auch bei Gegenwart von Formiaten kleine Mengen von Perkarbonat, zu deren Entstehung ein gewisser, nicht ganz unerheblicher Teil der anodischen Stromarbeit verwendet

wird. Das an der Anode gebildete Perkarbonat giebt bei der von mir getroffenen Versuchsanordnung auch zum Auftreten von kathodischer Reduktion Anlass. Versuche, welche am Schluss genauer beschrieben werden sollen, zeigen, dass ein Ueberschuss von Alkali für die Perkarbonatbildung sehr ungünstig ist. Deshalb wurde die Untersuchung über die Oxydation der ameisensauren Salze in einer normalen Natriumformiatlösung ausgeführt, die in Bezug auf Alkali doppelt normal war.

Ist das Natriumformat vollkommen zu Karbonat oxydiert, so hat man eine 2 n. Sodalösung, welches durch kaustisches Alkali normal ist. Die in irgend einem Augenblick vorhandene Formiatmenge liess sich wegen des Ueberschusses an Alkali nach dem Liebenschen Verfahren durch Kaliumpermanganat nicht bestimmen. Es wurde deshalb statt des Formiats das entstandene Karbonat bestimmt, und zwar in der folgenden Weise:

In ein einseitig zugeschmolzenes, etwa 10 bis 15 ccm fassendes Glasrohr, dessen zweifach durchbohrter Kork einen Tropftrichter und ein Gasableitungsrohr trug, wurde die zu analysierende Lösungsprobe eingefüllt und durch die aus dem Tropftrichter fliessende konzentrierte Schwefelsäure zersetzt. Das entweichende Gas wurde in einer Hempelschen Bürette über Quecksilber aufgefangen. Mittels Durchsaugens kleiner Luftmengen durch die im Zersetzungsgefäss verbliebene Flüssigkeit wurden die letzten Spuren der noch zurückgebliebenen Kohlensäure in die Bürette übergetrieben und alsdann die hier angesammelte Menge der letzteren durch Absorption in der Kalipipette bestimmt. Die bei der Elektrolyse alkalischer Formiatlösungen erhaltenen Ergebnisse sind die folgenden (siehe die Versuche 5 bis 8).

Elektrolyse von n. $HCOONa$ und 2 n. KOH.
Stromstärke: 1 Amp. Stromdichte: 0,036 Amp/qcm.
Flüssigkeitsmenge: 135 ccm.
Versuche bei 0 bis 2°.

Versuch 5.
Anode glatt.

Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmenspannung in Volt	Oxydation in % der Stromarbeit	Konzentration von $HCOONa$
1/2 Std.	2,95	89,1	—
1 „	3,03	88,7	—
2 „	3,07	83,9	—
3 „	3,08	78,9	—
4 „	3,1	72,1	0,55 n.
5 1/4 „	3,1	63,1	—
6 3/4 „	3,12	45	—
8 „	3,12	24,4	0,27 n.

Versuch 6.
Anode platiniert.

Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmenspannung in Volt	Oxydation in % der Stromarbeit	Konzentration von $HCOONa$
1/2 Std.	2,33	86,1	—
1 „	2,38	86,7	—
1 1/2 „	2,42	87,5	—
2 1/4 „	2,47	86,4	—
3 „	2,49	84,5	—
3 1/2 „	2,52	83,4	—
4 „	2,52	82	0,545 n.
4 1/2 „	2,54	—	—
5 1/2 „	2,6	63	—
7 „	2,66	28,8	—
8 „	2,7	15	0,28 n.

Versuche bei 25°.

Versuch 7.
Anode glatt.

Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmenspannung in Volt	Oxydation in % der Stromausbeute
2 Min.	2,38	—
3 „	2,42	—
5 „	2,49	—
10 „	2,59	—
13 „	2,63	—
15 „	2,66	—
20 „	2,59	—
25 „	2,72	—
30 „	2,73	90
45 „	2,8	—
60 „	2,81	92
3 1/2 Std.	2,88	89,7
4 1/4 „	2,83	85,5
Der Strom wird 1 Minute unterbrochen, die Spannung geht auf 2,49 Volt zurück.		
4 1/2 Std.	2,65	84,3
4 3/4 „	2,85	80,5
5 1/4 „	2,88	75,1
6 „	2,9	56,1

Versuch 8.
Anode platiniert.

Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmenspannung in Volt	Oxydation in % der Stromausbeute
1 Min.	2,04	—
2 „	2,06	—
4 „	2,08	—
6 „	2,1	—
12 „	2,13	—
15 „	2,14	—
23 „	2,16	—
30 „	2,17	84,3
35 „	2,18	—
45 „	2,2	—
60 „	2,22	—
1 1/2 Std.	2,24	88,4
5 „	2,39	76,4
7 1/2 „	2,53	33,3

Aus den Tabellen ist ersichtlich, dass die Verhältnisse viel einfacher liegen als bei der Elektrolyse in saurer Lösung. Der anfängliche und spätere Anstieg der Klemmenspannung, also auch wohl des Anodenpotentials, sowie die Spannungsdifferenz, bei Benutzung einer glatten und einer platinierten Anode, entsprechen ungefähr den von Foerster und Müller[1]) bei der Elektrolyse von $NaOH$ gemachten Beobachtungen, wenn auch der durchschnittliche Betrag der Spannungsdifferenz, 0,42 bis 0,65 Volt, etwas kleiner ist, als er bei der Elektrolyse reiner Natronlauge gefunden wurde (0,67 bis 0,76 Volt). Der Oxydationsverlauf ist bei beiden Anodenarten ziemlich übereinstimmend. An glatter Anode ist die Oxydation wohl infolge des höheren Potentials anfangs etwas stärker als an platinierter. Die zur Oxydation verwendete Stromarbeit nimmt in beiden Fällen in dem Masse anfangs langsamer, später schneller ab, wie der Verbrauch des ameisensauren Salzes fortschreitet.

1) Diese Zeitschr. 8, 533.

Der in saurer Lösung an glatter Anode beobachtete Spannungsabfall tritt hier nicht ein.

4. Elektrolyse der Oxalsäure.

Dass Oxalsäure an der Anode elektrolytisch zu Kohlensäure oxydiert wird, ist längst bekannt. Der Vorgang erfolgt, wie ich mich durch Analysen des aus der Zelle entweichenden und über Quecksilber aufgefangenen Gases überzeugte, glatt in dem Sinne der Gleichung: $H_2 C_2 O_4 + O = H_2 O + 2 CO_2$; d. h., wenn kein Sauerstoff entweicht, enthält das Zellengas auf 1 Vol. H_2 2 Vol. CO_2, aber keine Spur CO.

Oettel[1]) fand, dass bei kleinerer Stromdichte die für diesen Oxydationsprozess verbrauchte Stromarbeit grösser ist, als bei höherer Stromdichte. Kürzlich stellte Ackerberg[2]) fest, dass an glatter Anode die Oxydation der Oxalsäure gering war, während unter sonst gleichen Umständen an platinierter Anode der Prozess nahezu 100prozentige Ausbeute lieferte.

Ich habe unter den in der Einleitung erwähnten Gesichtspunkten diese Dinge etwas eingehender verfolgt. Zu diesem Zwecke elektrolysierte ich Oxalsäure in schwefelsaurer und alkalischer Lösung, sowie für sich in wässeriger Lösung.

A. Elektrolyse der Oxalsäure in schwefelsaurer Lösung.

Die Elektrolyse einer schwefelsauren Lösung von Oxalsäure kann in zweierlei Weise verlaufen. Sie kann an glatter Anode bei niedriger Spannung und hoher anodischer Oxydationswirkung oder bei höherer Spannung und geringerer Oxydationswirkung stattfinden.

Bei dem folgenden Versuch 9 wurde zunächst, um eine möglichste Konstanz des Badwiderstands zu erreichen, bei Gegenwart von etwas fester Oxalsäure gearbeitet, so dass der Elektrolyt 2 n. $H_2 SO_4$ war und in Bezug auf Oxalsäure gesättigt, d. h. 1,33 n. blieb.

Man sieht, die Klemmenspannung schnellt nach etwa einer halben Stunde um 0,85 Volt in die Höhe. Welchen Wert die anodische Oxydation vorher hatte, liess sich hier nicht ermitteln. Bei der höheren Spannung wurde

1) Diese Zeitschr. **1**, 90.

2) Zeitschr. f. anorg. Chemie **31**, 161.

Versuch 9.

Elektrolyt: 2 n. $H_2 SO_4$ mit Oxalsäure gesättigt.
Stromstärke: 1 Amp. Stromdichte: 0,036 Amp/qcm.
Temperatur: 25°. Anode glatt.

Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmenspannung in Volt	p-Wert in Volt	Oxydation in % der Stromarbeit
1 Min.	1,35	—	—
2 „	1,37	—	—
5 „	1,42	—	—
8 „	1,45	—	—
12 „	1,48	—	—
15 „	1,5	0,8 — 0,9	—
23 „	1,52	—	—
28 „	**1,6**	—	—
30 „	**2,45**	—	—
40 „	2,47	—	—
45 „	2,48	—	9,3
60 „	2,5	—	9,7
1½ Std.	2,49	—	8
2½ „	2,47	—	—
5¼ „	2,46	1,7	—

nur ein geringer Teil des anodisch entweichenden Sauerstoffs zur Oxydation der Oxalsäure verbraucht. An platinierter Anode war die Oxydationswirkung bei 1 Amp. und 0,036 Amp/qcm Stromdichte dauernd 100 %, und zwar so lange, als die Konzentration der Lösung in Bezug auf Oxalsäure über 0,4 n. war. Von diesem Punkte an stieg auch hier die Spannung innerhalb einer

Versuch 10.

Elektrolyt: n. $H_2 SO_4$, 0,6 n. $H_2 C_2 O_4$.
Stromdichte: 0,036 Amp/qcm. Temperatur: 25°.
Anode platiniert.

Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmenspannung in Volt	p-Wert in Volt	Oxydation in % der Stromarbeit	Konzentration der Oxalsäure
1 Min.	1,28	—	—	—
7 „	1,265	—	—	—
13 „	1,27	—	—	—
17 „	1,28	—	—	—
25 „	1,32	—	100	0,42 n.
30 „	1,36	—	—	—
35 „	1,44	—	97,6	—
37 „	1,54	—	—	—
38 „	1,61	—	—	—
40 „	1,69	—	—	—
41 „	1,72	—	—	—
42 „	1,76	—	—	—
43 „	1,81	—	—	—
46 „	1,86	—	—	—
48 „	1,89	—	—	—
55 „	1,96	—	—	—
59 „	1,99	—	—	—
61 „	2,00	—	83,8	—
69 „	2,045	—	—	—
75 „	2,08	—	—	—
80 „	2,1	—	—	—
86 „	2,12	—	62	—
90 „	2,13	—	—	—
95 „	2,145	—	—	—
105 „	2,17	—	—	—
120 „	2,195	—	—	—
128 „	2,2	1,6 — 1,7	—	0,21 n.

Viertelstunde bedeutend an, indem gleichzeitig die Oxydationswirkung zurückging.

Diese letztere Thatsache hat auch Ackerberg schon festgestellt [1]). Seine Beobachtungen werden im wesentlichen bestätigt durch folgende Versuche, bei welchen eine Lösung von geringerer anfänglicher Oxalsäurekonzentration an platinierter Anode elektrolysiert wurde (siehe Versuch 10).

An glatter Anode lässt sich die anfangs niedrige Spannung um so länger aufrecht erhalten, je niedriger die Stromdichte und je höher die Oxalsäurekonzentration ist. Dies zeigen zwei Vergleichsversuche, welche mit der kleineren Stromdichte von 0,018 Amp/qcm ausgeführt wurden, und von denen derjenige mit platinierter Anode wieder mit niedriger Oxalsäurekonzentration begonnen wurde.

Stromstärke: 0,5 Amp. Stromdichte: 0,018 Amp/qcm.
Temperatur: 25°.

Versuch 11. Anode glatt. Elektrolyt: n. H_2SO_4, n. $H_2C_2O_4$.

Versuch 12. Anode platiniert. Elektrolyt: n. H_2SO_4, 0,36 n. $H_2C_2O_4$.

Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmenspannung in Volt	Oxydation in % der Stromarbeit	Konzentration der Oxalsäure	Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmenspannung in Volt	Oxydation in % der Stromarbeit	Konzentration der Oxalsäure
1 Min.	1,34	—	—	1 Min.	1,125	—	—
3 „	1,355	—	—	8 „	1,135	—	—
5 „	1,36	—	—	10 „	1,14	—	—
11 „	1,39	—	—	17 „	1,145	100	—
14 „	1,4	—	—	25 „	1,16	—	—
18 „	1,42	—	—	30 „	1,175	—	—
21 „	1,34	—	—	37 „	1,2	—	—
24 „	1,37	100	—	41 „	1,23	—	—
25 „	1,38	—	—	46 „	1,3	—	—
28 „	1,4	—	—	48 „	1,36	—	—
34 „	1,44	—	—	51 „	1,58	—	—
36 „	1,45	—	—	52 „	1,65	—	—
39 „	1,46	100	0,84 n.	53 „	1,68	95	0,26 n.
45 „	1,46	—	—	54 „	1,7	—	—
49 „	1,5	—	—	56 „	1,72	—	—
52 „	1,54	—	—	61 „	1,77	—	—
57 „	2,2	—	—	62 „	1,78	—	—
58 „	2,3	—	—	65 „	1,8	83	—
60 „	2,34	—	—	68 „	1,82	—	—
63 „	2,37	—	—	73 „	1,84	—	—
68 „	2,38	—	—	80 „	1,87	—	—
82 „	2,39	—	—	90 „	1,9	—	—
90 „	2,39	13,6	—	101 „	1,92	66	—
115 „	2,395	11,3	—	132 „	1,985	48,8	0,1 n.
				155 „	2,1	—	—

Der folgende Versuch zeigt schliesslich die anfänglichen Spannungsverhältnisse an glatter und platinierter Anode bei gleicher Konzentration des Elektrolyten und ganz niedriger Stromdichte (0,007 Amp/qcm).

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. **31**, 182.

Versuch 13.
Elektrolyt: n. H_2SO_4, n. $H_2C_2O_4$.
Stromstärke: 0,2 Amp. Stromdichte: 0,007 Amp/qcm.
Temperatur: 25°.

Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmenspannung		Differenz
	Anode glatt	Anode platiniert	
1 Min.	1,14	1,02	0,12
2 „	1,15	bleibt konstant.	—
4 „	1,16		—
8 „	1,17		—
11 „	1,18		—
15 „	1,185		—
25 „	1,2		—
50 „	1,23		—
60 „	1,23		0,21

Die Ergebnisse der Versuche 11 bis 13 bezüglich des Verlaufes der Klemmenspannung sind in der Kurventafel II (Fig. 255) zur Darstellung gebracht. Es beziehen sich wieder die ausgezogenen Kurven auf platinierte, die punktierten auf glatte Anoden. Man sieht, die Klemmenspannung ist anfangs stets eine Zeit hindurch kleiner, als zur Zersetzung der Schwefelsäure erforderlich wäre (1,68 Volt). Die Oxalsäure ist dann also ein starker Depolarisator, wie auch der p-Wert erkennen lässt. Bei einer bestimmten Oxalsäurekonzentration reichen aber die an die Anode gelangenden Anteile dieser Verbindung nicht mehr aus, um allen Sauerstoff zu absorbieren. Dann tritt freier Sauerstoff auf, die Oxydationswirkung ist kleiner als 100 %, und die Spannungskurve nimmt den Verlauf wie bei der Elektrolyse von reiner Schwefelsäure.

Kurventafel II.

Fig. 255.

Dieser Punkt tritt an glatter Anode bei viel höherer Oxalsäurekonzentration ein als an plati-

nierter, und an ein- und derselben Elektrodenart bei um so höherer Oxalsäurekonzentration, je höher die Stromdichte ist. So erfolgt der Anstieg der Spannungskurve an platinierter Anode bei der Stromdichte 0,036 Amp/qcm, wenn die Oxalsäure 0,41 n. ist und bei halb so grosser Stromdichte, wenn der Elektrolyt durch Oxalsäure nur 0,26 n. ist.

An glatter Anode liegt, solange hier die Oxydationswirkung die Sauerstoffentwicklung ausschliesst, die Klemmenspannung, z. B. beim Versuch 13 nur 0,12 bis 0,21 Volt höher als an platinierter Anode. Dieser Unterschied rührt wohl im wesentlichen von der an der glatten Anode vorhandenen Verarmung an Oxalsäure her, ganz ähnlich wie zur Elektrolyse von Jodkalium nach Foerster und Müller[1]) an glatter Anode nur etwa 0,07 Volt mehr erforderlich sind als an platinierter Anode, solange dort kein freier Sauerstoff entweicht. Während aber bei der Jodkaliumelektrolyse in diesem Falle an der Anode keinerlei Gas entweicht, umkleidet sich bei der Oxydation der Oxalsäure die glatte Anode dicht mit grossen Kohlensäureblasen, und man sieht, dass durch deren Entwicklung kein erheblicher Anstieg des Anodenpotentials bewirkt wird. Erst die Sauerstoffentwicklung an der Elektrode, welche sich sofort dadurch ankündigt, dass an Stelle der lange haftenden Blasen der Kohlensäure sehr kleine, schnell entweichende Gasblasen treten, ruft einen starken Anstieg der Spannung hervor, welche auf den zur Sauerstoffentwicklung erforderlichen Betrag sich erhebt und schnell darüber hinaus auf diejenige Höhe gegenüber der an platinierter Anode zu beobachtenden Spannung gelangt, welche dem sonst in schwefelsaurer Lösung zwischen beiden Elektrodenarten bestehenden Unterschiede entspricht. Sehr auffallend ist es, wie diesen starken Anstieg ein plötzliches Herabgehen des Oxydationswertes von 100 % auf etwa 10 % begleitet, während an platinierter Anode nach Beginn der Sauerstoffentwicklung die Oxydationswirkung langsam und stetig abnimmt. Von Interesse war die Frage, ob auch in oxalsaurer Lösung an glatter Anode nach erfolgtem Anstieg ein allmähliches Wiederherabsinken der Anodenspannung und zugleich ein Ansteigen der Oxydationswirkung eintritt. Bei Versuch 9 liess sich eine Andeutung der Erscheinung erkennen. Deutlicher trat sie hervor bei der Oxydation reiner Oxalsäurelösungen.

1) Diese Zeitschr. 8, 534.

B. Elektrolyse der Oxalsäure in wässeriger Lösung.

Während bei der Elektrolyse der Oxalsäure in schwefelsaurer Lösung das Verschwinden der Oxalsäure, das übrigens an glatter Anode, wie z. B. in Versuch 9, ein äusserst langsames war, nur von geringem Einflusse auf den Widerstand des Elektrolyten sein konnte, ist dies bei den Versuchen ohne Schwefelsäure nicht der Fall, weshalb die während der Elektrolyse eintretende Widerstandsänderung von mir bestimmt wurde. Der Widerstand des Elektrolyten beträgt zu Anfang (2 n. Oxalsäure) bei der Annahme, dass

Elektrolyt: 2 n. Oxalsäure. Flüssigkeitsmenge: 135 ccm. Temperatur: 25°. Stromstärke: 1 Amp. Stromdichte: 0,036 Amp/qcm.

Versuch 14. Anode glatt.

Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmenspannung in Volt	p-Wert in Volt	Oxydation in % der Stromarbeit	Konzentration
1 Min.	1,89	—	—	—
3 "	1,98	—	—	—
7 "	—	1,2	—	—
10 "	2,71	—	—	—
15 "	2,7	—	—	—
20 "	2,685	—	—	—
30 "	2,67	—	29,3	—
45 "	2,655	—	—	—
60 "	2,64	—	32,6	—
1½ Std.	2,64	—	35,3	—
3 "	2,64	—	34	—
3½ "	2,66	—	32,9	—
5¾ "	2,67	—	32	1,32 n.

Versuch 15. Anode platiniert.

Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmenspannung in Volt	p-Wert in Volt	Oxydation in % der Stromarbeit	Konzentration
1 Min.	1,51	—	—	—
2 "	1,56	—	—	—
15 "	1,57	0,86	—	—
30 "	1,575	—	100	—
1 Std.	1,59	—	100	—
1¾ "	1,63	—	100	—
3¾ "	1,88	0,86	100	0,78 n.
6¼ "	—	1,4?	72,9	0,102 "

nur das durch die Elektroden gegebene Flüssigkeitsprisma leitet (28 qcm × 2 qcm) 0,7 Ohm, am Schlusse der Elektrolyse mit glatter Anode (1,3 n.) 0,87 Ohm. Bei 1 Amp. Stromstärke sollte also infolge dieser Widerstandsänderung die Spannung, da die Stromlinienstreuung vernachlässigt ist, einen Zuwachs von höchstens 0,17 Volt erfahren. In Wirklichkeit aber nimmt sie eher ab als zu, d. h. ein geringes Sinken des Anodenpotentials ist unverkennbar. In dem Umstande, dass trotz Abnahme der Oxalsäurekonzentration die Oxydationswirkung fast konstant bleibt, kann man auch erkennen, dass die Neigung des anodischen Sauerstoffs zur Oxydation der Oxalsäure im Laufe der Elektrolyse vermutlich zugenommen hat.

Die Oxydation der Oxalsäure in alkalischer Lösung konnte unter den bisher innegehabten Bedingungen wegen der Schwerlöslichkeit des Kalisalzes in alkalischer Lösung nicht untersucht werden. In einer in Bezug auf Oxalsäure $^1/_4$ normalen, durch KOH normalen Lösung betrug die Oxydation an glatter Elektrode 20 bis 25 %, an platinierter 45 bis 50 %. Die Klemmenspannung zeigt dasselbe Verhalten wie bei der Elektrolyse von Kalilauge, und das bei der Oxydation des Natriumformiats in alkalischer Lösung Gesagte trifft bei der Oxalsäure ebenfalls zu. Die durch Verbrennung gebildete Kohlensäure wird vom Alkali gebunden und kann daher auf die glatte Anode nicht einwirken.

Die eben beschriebenen Versuche lehren also, dass der Unterschied der Spannung an glatter und platinierter Anode in fast demselben Betrage auftritt, wenn Natronlauge in reinem Zustande oder bei Gegenwart eines bis etwa 90 % des anodischen Sauerstoffs absorbierenden Reduktionsmittels elektrolysiert wird, d. h. solange von Kohlensäure freier Sauerstoff an der Anode entweicht. Dies lehren die Versuche 5 bis 8.

Findet in saurer Lösung starke Depolarisation an der Anode statt, so dass nichts als Kohlensäure entweicht, wie in Versuch 13, so besteht zwischen glatter und platinierter Anode kein wesentlich grösserer Potentialunterschied, als ihn die stärkeren Verarmungserscheinungen an jener vermuten lassen.

Entweicht in saurer Lösung neben Kohlensäure auch Sauerstoff, so tritt der auch bei Abwesenheit des Reduktionsmittels zu beobachtende Anstieg der Spannung an glatter Anode über die Spannung an platinierter Anode hervor (Versuch 1, 2 und 9 bis 12). Die hierbei entstehende Spannungsdifferenz kann sich aber von selbst wieder verringern, indem das Anodenpotential an der glatten Anode, vielleicht durch den Einfluss der Kohlensäure, allmählich herabgeht und sich demjenigen der platinierten Elektrode nähert. Die Annäherung ist eine um so stärkere, je grösser der Gehalt des an der Anode entweichenden Gases an Kohlensäure ist. Dies tritt bei den Versuchen 1 und 2 charakteristisch hervor.

Eine Erklärung dieses merkwürdigen Einflusses der Kohlensäure kann so lange nicht gegeben werden, als die Natur des Spannungsanstieges an glattem Platin so wenig geklärt ist, wie es zur Zeit der Fall ist.

5. Elektrolyse des Kaliumkarbonats.

Constam und Hansen[1]) fanden, dass bei der Elektrolyse einer gesättigten Kaliumkarbonatlösung bei Temperaturen unter — 10° sich nach einiger Zeit ein himmelblaues Salz ausscheidet, welches in trockenem Zustand ziemlich beständig ist und, analysiert, der Formel $K_2C_2O_6$ entspricht.

Wie ich schon in Abschnitt 3 C erwähnte, zeigte sich bei der Elektrolyse von ameisensaurem Natrium, sobald sich eine gewisse Menge Natriumkarbonat gebildet hatte, aktiver Sauerstoff, der auf die Bildung von Perkarbonat zurückzuführen war. Es war auffallend, dass sich bei Gegenwart des reduzierend wirkenden Natriumformiats Perkarbonat bilden konnte. Der Versuch, ob eine Lösung von reinem Perkarbonat, hergestellt durch Auflösen von festem Perkarbonat in Wasser, Natriumformiat zu oxydieren vermag, zeigte, dass dies thatsächlich nicht der Fall war.

Im Anschlusse an die Versuche von Constam und Hansen, welche mit Verwendung eines Diaphragmas bei ganz niedriger Temperatur und hoher anodischer Stromdichte die günstigsten Bedingungen für die Darstellung des Perkarbonats ausforschten, untersuchte ich den Einfluss der Platinierung bei der Elektrolyse einer verdünnten Pottaschelösung, wobei auf die Beobachtung der Spannungsverhältnisse das Hauptaugenmerk gerichtet war. Ferner wurde die Möglichkeit der

1) Diese Zeitschrift 3, 137.

Elektrolyt: K_2CO_3 2 n. Stromstärke: 1 Amp. Stromdichte: 0,036 Amp/qcm. Temperatur: 0 bis 2°.

Versuch 16.
Anode glatt.

Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmenspannung in Volt	Oxydation in % der Stromarbeit	Reduktion in % der Stromarbeit	ccm 1/100 n. Thiosulfatlösung für 1 ccm des Elektrolyten
1/4 Std.	3,06	22,5	7,1	—
1/2 „	3,09	20,7	9	—
3/4 „	3,1	21,3	12,3	—
1 „	3,1	20,8	13,8	—
1 1/2 „	3,12	24,3	16,9	—
3 „	3,12	23,9	21,8	—
3 1/2 „	3,12	23,8	22,4	—
5 1/2 „	3,16	27,3	24	—
6 „	3,16	26,8	24	—
6 1/2 „	3,16	25,3	24,5	—
7 „	3,16	24,6	24,4	8,9

Versuch 17.
Anode platiniert.

Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmenspannung in Volt	Oxydation in % der Stromarbeit	Reduktion in % der Stromarbeit	ccm 1/100 n. Thiosulfatlösung für 1 ccm des Elektrolyten
1/4 Std.	2,73	4	0	—
1/2 „	2,76	3,1	2,1	—
3/4 „	2,76	—	—	—
1 „	2,76	5,7	3,1	1,1
1 1/4 „	2,78	—	—	—
1 1/2 „	2,78	7,9	5,6	—
2 „	2,78	8	5,9	1,8
2 1/2 „	2,79	9,1	7,4	—
3 „	2,79	9,1	7,9	2,5
4 „	2,8	10,2	9,1	2,8
5 1/2 „	2,81	10	9,7	2,7
6 1/2 „	2,82	10	9,2	2,3
7 1/2 „	2,81	10,4	10,9	2,5

Entstehung des Perkarbonats in alkalischer und saurer Lösung untersucht. Wie bei den früheren Versuchen waren Anoden- und Kathodenraum nicht getrennt, weshalb sich durch die Reduktionswirkung an der Kathode die Lösung nur bis zu einem bestimmten Grade an Perkarbonat, resp. Wasserstoffsuperoxyd, in welches ein Teil des Perkarbonats durch das frei gewordene Alkali möglicherweise überging, anreichern konnte. Das Maximum an aktivem Sauerstoff war erreicht, wenn Oxydations- und Reduktionswirkung gleich, die Stromausbeute an aktivem Sauerstoff mithin Null wurde. Aus dem Vergleiche dieser Werte und der durch Titration bestimmten Mengen des gebildeten aktiven Sauerstoffs konnte der Einfluss der verschiedenen Faktoren auf die Bildung des Perkarbonats festgestellt werden. Die zeitweise ausgeführte Bestimmung des aktiven Sauerstoffs geschah in der Weise, dass ich die während der Elektrolyse entnommene Probe in eine mit Schwefelsäure angesäuerte Jodkaliumlösung einfliessen liess. Zur Beschleunigung der Jodausscheidung wurde eine Spur Molybdänsalzlösung zugefügt, und das ausgeschiedene Jod mit $^1/_{100}$ n. Thiosulfatlösung titriert. Für die Versuche verwendete ich eine doppelt normale Pottaschelösung. Die Arbeitsbedingungen waren sonst die gleichen wie bei den bisherigen Versuchen.

A. Elektrolyse einer neutralen Lösung.

Diese Tabellen geben ein ungefähres Bild über den Oxydationsverlauf und die Spannungsverhältnisse an glatter und platinierter Anode. Die Spannungsdifferenz beträgt nach $5^1/_2$ Stunden 0,35 Volt und ist fast halb so gross als der in einer gleich konzentrierten Alkalilösung von Foerster und Müller gefundene Wert. Die Oxydation ist, wie zu erwarten, an glatter Anode viel höher, sie beträgt 27 %, an frisch platinierter Anode schliesslich etwa 10 %. Die Platinierung gewährt der Elektrode eine viel grössere Oberfläche, wodurch die für die Vereinigung der KCO_3-Ionen nötige Stromdichte erniedrigt wird; ausserdem kommt auch die katalysierende Wirkung des Platinschwamms in Betracht. Immerhin ist es interessant, dass sich Perkarbonat auch an platinierter Anode bilden kann, während dies bei Persulfat nicht der Fall ist. Die ungenügende Durchmischung des Elektrolyten hat zur Folge, dass die durch Titration und durch die Gasanalyse gefundenen Werte schwanken.

Polarisiert man eine platinierte Anode zunächst in reiner Kalilauge und benutzt sie dann in der Karbonatlösung, so ist die Spannung, also das Anodenpotential, von Anfang an höher als an frisch platinierter Anode, und die Perkarbonatbildung erfolgt mit etwas höherer Strom-

Versuch 18.
Platinierte Anode, 24 Stunden in Kalilauge anodisch polarisiert.

Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmenspannung in Volt	Oxydation in % der Stromarbeit	Reduktion in % der Stromarbeit	ccm 1/100 n. Thiosulfatlösung für 1 ccm des Elektrolyten
1/4 Std.	2,86	—	—	—
1/2 „	2,88	7,4	3,9	1,4
1 „	2,89	7	4,3	—
1 1/2 „	2,9	8,2	1,3	—
2 „	2,91	10,6	8,5	2,4
3 „	2,91	11	11,2	3,2
5 „	2,91	10,9	14,3	3,6

Versuche bei höherer Stromdichte.

Versuch 19.

Glatte Gitteranode, platinierte Kathodenbleche.

Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmenspannung in Volt	Oxydation in % der Stromarbeit	Reduktion in % der Stromarbeit	ccm 1/100 n. Thiosulfatlösung für 1 ccm des Elektrolyten
1/2 Std.	3,39	51,3	20,1	—
1 "	3,38	52,4	28,2	10
2 "	3,37	36,1	34,6	12,6
3 "	3,36	39	36,6	13
6 "	—	37,9	38,8	12,4

Versuch 20.

Glatte Gitteranode und glatte Gitterkathoden.

Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmenspannung in Volt	Oxydation in % der Stromarbeit	Reduktion in % der Stromarbeit	ccm 1/100 n. Thiosulfatlösung für 1 ccm des Elektrolyten
1/2 Std.	4,12	50	13,6	—
1 "	4,12	44,4	20	10,7
2 "	4,13	35,4	27	1,5
3 "	4,12	35	27,6	16,3
6 "	—	25,6	29,6	1,5
Ohne Stromunterbrechung wird 0,2 g Kaliumchromat zugesetzt				
7 Std.	4,12	18,4	—	20,1
7 1/2 "	4,12	9,7	—	18,9

Elektrolyt: 2 n. K_2CO_3, n. KOH. Stromstärke 1 Amp. Stromdichte 0,036 Amp/qcm. Temperatur 0 bis 2°.

Versuch 21.

Anode glatt.

Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmenspannung in Volt	Oxydation in % der Stromarbeit	Reduktion in % der Stromarbeit	ccm 1/100 n. Thiosulfatlösung für 1 ccm des Elektrolyten
1/4 Std.	3,06	—	—	—
1/2 "	3,07	0,6	1,6	—
3/4 "	3,08	2,7	1,3	—
1 "	3,08	1,7	2,2	0,9
1 1/2 "	3,08	0	3	—
2 "	3,08	1,6	1,8	0,9
4 3/4 "	3,08	1,6	1,6	0,9

Versuch 22.

Anode platiniert.

Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmenspannung in Volt	Oxydation in % der Stromarbeit	Reduktion in % der Stromarbeit	ccm 1/100 n. Thiosulfatlösung für 1 ccm des Elektrolyten
1/4 Std.	2,4	—	—	—
1/2 "	2,45	1,0	0	—
1 "	2,5	0	0	0,1
1 1/2 "	2,52	0	0	—
2 "	2,6	—	—	0,1
—	—	—	—	—
—	—	—	—	—

ausbeute als an einer solchen. Versuch 18 giebt hierüber Aufklärung.

Diese Versuche demonstrieren den Einfluss der anodischen Stromdichte auf die Oxydation, der kathodischen Stromdichte auf die Reduktion. Die Perkarbonatbildung wird bei Verwendung einer Gitteranode anstatt eines glatten Bleches gesteigert, die Reduktionswirkung durch eine Gitterkathode herabgemindert und durch Chromatzusatz vollständig beseitigt, wodurch ebenfalls die Perkarbonatbildung steigen muss. Hierdurch hätte man ein Mittel in der Hand, Perkarbonat ohne Diaphragma ebenso wie Persulfat [1]) darzustellen, wenn nicht mit der Anreicherung an Alkali die Perkarbonatbildung immer mehr erschwert würde, so dass es zur Ausscheidung dieses Salzes gar nicht kommen kann. Eine Neutralisation des Alkalis durch Einleiten von Kohlensäure unter Vermeidung eines Ueberschusses, der, wie bei der Elektrolyse in saurer Lösung gezeigt werden wird, ebenfalls schädigend wirkt, ist schwer durchführbar; ausserdem verliert das kathodische Diaphragma von Chromoxyd allmählich seine Wirksamkeit.

1) Vergl. E. Müller und O. Friedberger, diese Zeitschr. **8**, 230.

B. Elektrolyse in alkalischer Lösung.

Aus diesem Versuche ergiebt sich, dass bei überschüssiger Kalilauge die Perkarbonatbildung auf ein Minimum herabgedrückt wird, was darin seine Ursache haben kann, dass die Anionen der Kohlensäure schwerer entladbar sind als die im Ueberschusse vorhandenen Hydroxylionen Der Spannungsunterschied zwischen glatter und platinierter Anode ist bei Gegenwart von Kalilauge grösser als in neutraler Lösung.

C. Elektrolyse in saurer Lösung.

Versuch 23.

Elektrolyt: 2 n. $KHCO_3$. Stromstärke 1 Amp. Stromdichte 0,036 Amp/qcm. Temperatur 0 bis 2°.

Anode glatt.

Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmenspannung in Volt	ccm 1/100 n. Thiosulfatlösung für 1 ccm des Elektrolyten.
1/2 Std.	3,5	—
1 "	3,49	0,4
1 1/2 "	3,49	—
2 "	3,48	1,2
2 1/2 "	3,39	—
3 "	3,29	3,7
6 "	3,18	4,7
8 1/2 "	3,12	4,8
24 "	—	4,8

Perkarbonat bildet sich hier im Anfang sehr wenig, da jedoch Kohlensäure entweicht, wird

die Lösung immer weniger sauer, und die Oxydation steigt, was aus dem Anwachsen der verwendeten Kubikcentimeter Thiosulfatlösung zu ersehen ist.

Um über die Menge des aus dem Elektrolyten entwichenen Kohlensäuregases im klaren zu sein, bestimmte ich zu Beginn und nach $8^1/_2$ Stunden, von welcher Zeit an keine Kohlensäure mehr zur Entwicklung kam, die in der Lösung vorhandene Kohlensäuremenge, wobei ich fand, dass der Elektrolyt am Schlusse noch aus ungefähr 9 Teilen $KHCO_3$ und 1 Teil K_2CO_3 bestand.

Auffallend ist auch hier der Spannungsabfall an der glatten Elektrode bis fast zur Klemmenspannung, welche in Versuch 16 bei der Elektrolyse von K_2CO_3 in neutraler Lösung erhalten wurde, obwohl der Gehalt an $KHCO_3$ bei weitem überwiegt. Auf eine Verringerung des Leitungswiderstandes ist dieses Verhalten nicht zurückzuführen, da Widerstandsmessungen von Kaliumbikarbonat und -Karbonatlösungen, die in Bezug auf Kalium zweifach normal waren, das Verhältnis 79:78 ergaben, und in diesem Falle nur ein Zehntel dieser Differenz in Betracht käme.

Um die Bildung des Perkarbonats in saurer Lösung unter konstanten Verhältnissen zu beobachten, wurde während der Elektrolyse einer zweifach normalen Kaliumbikarbonatlösung ein gleichmässiger Kohlensäurestrom durch den Elektrolyten geleitet.

Elektrolyt: 2 n. $KHCO_3$ mit CO_2 während der Elektrolyse gesättigt.

Versuch 24. Anode glatt. — Versuch 25. Anode platiniert.

Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmenspannung in Volt	ccm $^1/_{100}$ n. Thiosulfatlösung für 1 ccm des Elektrolyten	Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmenspannung in Volt	ccm $^1/_{100}$ n. Thiosulfatlösung für 1 ccm des Elektrolyten
1 Min.	3,46	—	1 Min.	2,79	—
$^1/_4$ Std.	3,5	0,6	$^1/_2$ Std.	2,94	0,1
$^1/_2$ "	3,47	1	$^3/_4$ "	3	—
$3^1/_2$ "	3,27	0,9	$1^1/_2$ "	3,06	0,1

Die Perkarbonatbildung ist hier andauernd sehr gering, bei der platinierten Anode nur in Spuren nachzuweisen. Auch hier findet an der glatten Anode ein starker Potentialabfall statt, was ich schon einige Male zu beobachten Gelegenheit hatte, wenn sich Kohlensäure in grösserer Menge an der glatten Anode entwickelt.

Um kurz zu rekapitulieren, verläuft die Perkarbonatbildung am günstigsten in neutraler Lösung, wird durch einen Ueberschuss von *OH*-Ionen und die Anwesenheit von Bikarbonat geschädigt und durch die Platinierung der Anode stets bedeutend herabgedrückt.

Für die auch hier beobachteten eigentümlichen Spannungsverhältnisse an der glatten Anode lässt sich ebensowenig wie bei der Elektrolyse von Oxalsäure und Ameisensäure zur Zeit eine bestimmte Erklärung abgeben.

(Eingegangen: 29. Oktober.)

LITTERATURÜBERSICHT.

(B. f.) = Besprechung folgt.

Wissenschaftliche Elektrochemie.

Annalen der Physik **9**, Heft 4, 781—792. E. Warburg. Ueber die Bildung des Ozons bei der Spitzenentladung in Sauerstoff. (B. f.)

ib. 854—886. F. Streintz. Ueber die elektrische Leitfähigkeit von gepressten Pulvern. (B. f.)

ib. 919—938. W. Schmidt. Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten von Krystallen mit elektrischen Wellen. (B. f.)

Zeitschr. f. physik. Chem. **42**, Heft 1, 1—17. J. Koppel. Die Bildungs- und Löslichkeitsverhältnisse des Natriumkupfersulfats. Durch systematische Löslichkeitsversuche gelangte Verf. zu einem Salze $CuSO_4 Na_2SO_4 2 H_2O$, welches oberhalb 16,7° aus Na_2SO_4 und $CuSO_4$ entsteht und in Gegenwart der Lösung beständig bleibt. Es kommt in der Natur als Kröhnkit vor. H. D.

ib. 50—59. G. Preuner. Ueber die Dissociationskonstante des Wassers und die elektromotorische Kraft der Knallgaskette. (B. f.)

ib. 60—68. J. B. Goebel. Zahlenbeispiel zur neueren Theorie der Lösungen. (B. f.)

ib. 81—109. E. Rutherford und F. Soddy. Die Ursache und Natur der Radioaktivität. I.

Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, Heft 17, 3593—3598. G. Ciamician und P. Silber. Chemische Lichtwirkungen. IV. Vergl. S. 877.

ib. 3608—3612. F. Giesel. Ueber Radium und radioaktive Stoffe.

ib. 3612—3619. O. Ruff und W. Plato. Zur Darstellung des Calciums. (B. f.)

Zeitschr. f. anorgan. Chemie **32**, Heft 4, 385—403. F. Plzák. Experimentelle Notizen über die anodischen Zersetzungspunkte wässriger Natronlauge. (B. f.)

ib. 464—469. M. Vézes und J. Lababut. Apparat zur Darstellung reinen Wasserstoffs. (B. f.)

Wien. Anz. **82**, 34—36. R. Wegscheider. Ueber den Einfluss der Konstitution auf die Affini-

tätskonstanten aromatischer Säuren. Dass die Konstitution auf die Dissociationskonstanten organischer Säuren von grossem Einfluss ist, ist bekannt. Verf. hat die Faktoren, die die Konstante beeinflussen, zusammengestellt und zeigt, dass man annähernd die Konstanten berechnen kann. H. D.

ib. 36—38. R. Wegscheider. Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren. IV. Abhandlung: Ueber die Leitfähigkeit einiger Säuren und Estersäuren. V. Abhandlung: Ueber die Konstitution einiger Estersäuren. Vergl. diese Zeitschr. S. 867.

ib. 66. C. Pomeranz. Zur Kenntnis des Gleichgewichtes zwischen Dextrose und Maltose. Verf. wendet auf dieses Gleichgewicht das Massenwirkungsgesetz an und kommt zu der Theorie entsprechenden Resultaten. Das Gleichgewicht ändert sich mit der Temperatur sehr wenig, wahrscheinlich gar nicht. H. D.

ib. 106—108. R. Wegscheider. Ueber die stufenweise Dissociation zweibasischer Säuren. In dieser Arbeit betrachtet Verf. besonders die Abhängigkeit der zweiten Dissociationskonstanten mehrbasischer Säuren von der Konstitution. (B. f.)

Chemiker-Zeitung **26**, 465—469. P. Rohland. Ueber pyrochemische Reaktionen. (B. f.)

Journ. chem. Soc. **81**, 939—956. F. G. Donnan und H. Basset. Ueber die bei den Chloriden von Kobalt und anderen Metallen auftretende Farbenänderung, vom Standpunkte der Elektro-Affinitätstheorie. (B. f.)

Verh. d. D. Physik. Ges. **4**, 138—166. F. F. Martens. Ueber den Einfluss des Atomgewichtes auf die Eigenschwingung, Dispersion und Farbe von durchsichtigen Elementen und Verbindungen. Vorläufige Mitteilung.

Zeitschr. f. angew. Chem. **15**, Heft 45, 1153—1168 und 1183—1193. P. Köthner. Selbststrahlende Materie, Atome und Elektronen. (B. f.)

Phil. Mag. (6) **3**, 257—283. Lord Kelvin. Die Theorie von Aepinus, atomistisch aufgefasst. (B. f.).

Centralbl. f. Akkum. **3**, Heft 21, 276. P. Raikow. Ein neues Aräopyknometer. Dasselbe soll zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Flüssigkeiten dienen, von denen nur kleine Mengen vorhanden sind.

Sitzung der Baseler naturf. Ges. vom 5. November 1902. Heydweiller ist es gelungen, die Emanation radioaktiver Substanzen durch Wägung nachzuweisen. (B. f.)

Elektrot. Anzeiger **19**, Heft 90, 2760. G. Horstmann. Ueber Wirkungsgrade von Thermoelementen.

ib. **19**, Heft 93, 2863. A. Gradenwitz. Ueber die Natur der Elektrizitätsleitung in elektrolytischen Glühkörpern. Referat über die gleichnamige Arbeit von Bose.

Comptes rendus **135**, Heft 18, 738—740. Guntz. Sur un procédé général de formation des azotures métalliques. Verf. hat das Lithiumnitrid Li_3N auf Metallsalze einwirken lassen und eine ausserordentlich starke Reaktion bekommen, die zu dem Metallnitrid und Lithiumsalz geführt hat. Auf diese Weise hat er die Nitride Fe_3N_2, FeN, CrN bekommen. Zum Beispiel soll die Reaktion

$$2\,Li_3N + 3\,FeCl_2 = Fe_3N_2 + 6\,LiCl,$$

so heftig verlaufen, dass die Tiegel zersprangen. Verf. sagt nichts darüber, ob die Reaktion quantitativ nach obiger Formel verläuft und ob nicht eine einfache, mit Auftreten freien Stickstoffs verbundene Reduktion zu metallischem Eisen die eigentliche Ursache dieser Wärmeentwicklung ist, die doch nach obiger Formel mindestens merkwürdig erscheint. H. D.

L'Éclairage Électr. **33**, Heft 44, 155—162. M. Lamotte. Production des rayons cathodiques par les rayons ultra-violets.

Journ. of phys. Chem. **6**, Heft 7, 447—462. L. Kahlenberg und H. Schlundt. Solubility, Electrolytic Conductivity and Chemical Action in Liquid Hydrocyanic Acid. (B. f.)

Technische Elektrochemie.

Elektrot. Zeitschr. **23**, 474—476. E. König. Beiträge zu dem Problem der elektrochemischen Umformung von Wechselstrom in Gleichstrom durch Aluminium-Elektrolytzellen.

La chimica industr. **4**, Heft 21, 325—326. V. Recchi. Sulla valutatione del carburo di calcio commerciale. Eine einfache Methode der Bestimmung der Acetylenausbeute.

Journ. of Frankl. Inst. **154**, Heft 5, 321—348. F. J. Fitz-Gerald. The Conversion of Amorphous Carbon to Graphite. (B. f.)

The Electrician **50**, Heft 3, 97—100. F. Kylberg. The use of electricity in iron and steel works. Behandelt die Heranziehung der Elektrizität zu mechanischen Arbeiten in der Eisenindustrie.

ib. **50**, Heft 4, 138—140. J. B. C. Kershaw. The present position of the electrolytic Alkali Industry. Fortsetzung angekündigt.

Engin. and Min.-Journ. **74**, Heft 18, 574. Lead Smelting without Fuel. Beschreibung eines Apparates und Verfahrens von Catelin, der geschmolzenes PbS nach der Formel

$$2\,PbS + O_2 = SO_2 + Pb + PbS$$

mit Sauerstoff behandelt, wobei sich nur die Hälfte des Sulfids reduzieren und sämtliches Silber sich in dem reduzierten Blei wiederfinden, während die andere Hälfte als silberfreies PbS sublimieren soll.

Eingelaufene Bücher und Monographieen (B. f.).

The Potash Salts. Dr. L. A. Groth. The Lombard Press Ltd., London, 1902.

PATENTNACHRICHTEN
für die elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Patentanmeldungen.

(Text und Abbildungen dieser Anmeldungen können im Patentamte eingesehen werden. Bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Datum der Auslage ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig. Auszüge aus diesen Anmeldungen können von den Abonnenten dieser Zeitschrift durch Vermittlung der Verlagsbuchhandlung bezogen werden.)

Ausgelegt am 16. Oktober 1902:

Grange, Aiguebelle. Elektrischer Ofen zum Schmelzen von Eisenschwamm. G. 16713 vom 18. 3. 02. Kl. 18a.

Akkumulatoren- und Elektrizitätswerke, A.-G., vorm. W. A. Böse & Co., Berlin, Verfahren zur Herstellung von Sammlerelektroden; Zus. z. Pat. 123832. A. 8911 vom 30. 4. 02. Kl. 21b.

Savelsberg, Ramsbeck i. W., Verfahren zur Verhüttung von Muffelrückständen der Zinkreduktionsöfen. S. 16275 vom 2. 4. 02. Kl. 40a.

Am 20. Oktober 1902:

Graham, Upper Warlingham, Verfahren zur Auflockerung von Erzen. G. 16231 vom 9. 11. 01. Kl. 1a.

Putz, Passau, Verfahren zur Aufbereitung von Rohgraphit und anderen graphithaltigen Stoffen unter Verwendung von Mineralölen und Wasser. P. 12942 vom 20. 9. 01. Kl. 1a.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Griesheim, Verfahren zur Darstellung von Thionylchlorid. C. 10897 vom 20. 6. 02. Kl. 12i.

Chodzko, San Francisco, Verfahren und Vorrichtung zum Pressen von Flüssigkeiten oder Gasen. C. 10431 vom 31. 12. 01. Kl. 27c.

Am 23. Oktober 1902:

Regaud, Lyon, Vorrichtung zur elektrischen Beheizung von Luft- und ähnlichen Bädern für Laboratoriumszwecke. R. 14826 vom 12. 11. 00. Kl. 21h.

Pósch, Rézbánya, Verfahren zum Auslaugen schwefelwismuthaltiger Erze. P. 12733 vom 8. 7. 01. Kl. 40a.

Am 27. Oktober 1902:

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt, vorm. Rössler, Frankfurt a. M., Verfahren zur Darstellung von Cyanidmetallen. D. 11988 vom 6. 11. 01. Kl. 12k.

Sthamer und Kasch, Hamburg, Verfahren zur Herstellung eines radioaktiven Metallüberzuges. St. 7604 vom 17. 6. 02. Kl. 21g.

Am 30. Oktober 1902:

Doremus, New York, Verfahren zur Behandlung von Kryolith mit Wasserdampf. D. 11060 vom 22. 10. 00. Kl. 12m.

Heil, Frankfurt a. M., Mit einer Antimon-Zinklegierung betriebene Thermosäule. H. 27749 vom 15. 3. 02. Kl. 21b.

Rieder, Genf, Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von positiven Polelektroden aus einer Kupferschwefelverbindung. R. 16344 vom 7. 2. 02. Kl. 21b.

Wilde, Glinde bei Hamburg, Sammlerelektrode aus neben- oder übereinander angeordneten, gerippten Streifen von leitendem Stoff. W. 16560 vom 2. 8. 00. Kl. 21b.

Corbett, South Yarra, Austr., Verfahren zur Herstellung von Bleikarbonat und Bleihydrokarbonat. C. 9110 vom 7. 6. 00. Kl. 22f.

Shaw, London, Verfahren zur Abscheidung des Schwefels aus Schwefelerzen. G. 15446 vom 8. 3. 01 Kl. 40a.

Middleton und The Non-Injurious White Paint Syndicate, Ld., London, Verfahren zur Gewinnung von Zinkoxyd aus Erzen. M. 20117 vom 5. 8. 01. Kl. 40a.

Langbein & Co., Leipzig-Sellerhausen, Verfahren zur Verhütung des Reissens und Abrollens galvanoplastischer Niederschläge. L. 16862 vom 5. 6. 02. Kl. 48a.

Am 3. November 1902:

Blake, Lawrence, und Morscher, Neodesha, Kansas, Verfahren und Vorrichtung zur Trennung von die Elektrizität leitenden und nichtleitenden Stoffen. B. 28348 vom 7. 1. 01. Kl. 1b.

Wünsche, Charlottenburg, Elektrolytischer Apparat für kontinuierlichen Betrieb mit filterpressenartig zusammengefügten und voneinander durch Diaphragma getrennten doppelpoligen Elektrodenplatten. W. 17973 vom 5. 8. 01. Kl. 12h.

Wedekind, Hamburg, Verfahren zur Herstellung von Elektroden aus Kupferoxyd. W. 18635 vom 21. 1. 02. Kl. 21b.

Froment, Traversella, Ital., Verfahren zum Auslaugen oxydischer oder gerösteter Kupfererze mittels Ammoniak. F. 13206 vom 15. 8. 01. Kl. 40a.

Bremer, Neheim a. R., Verfahren zum Ueberziehen von elektrisch leitenden Gegenständen mit Metallen oder zur Uebertragung von Stoffen vermittelst des elektrischen Lichtbogens. B. 29401 vom 31. 5. 01. Kl. 48d.

Am 6. November 1902:

Atkins, Tottenham, Verfahren der Bleichung mit Chlor. A. 8212 vom 9. 4. 01. Kl. 8i.

Darling & Harrison, Philadelphia, Verfahren zur Reinigung des bei der Darstellung von Alkalicyanid aus Alkali, Kohle und Stickstoff erhältlichen Rohproduktes. D. 12485 vom 25. 4. 01. Kl. 12k.

Düsing, Aachen, Elektrode aus Zink. D. 12150 vom 9. 1. 02. Kl. 21b.

Ricks, Berlin, Herstellung von Elektrodenplatten mit aus nicht leitendem Stoff bestehendem Masseträger. R. 16316 vom 31. 1. 02. Kl. 21b.

Bedell, Adams & Phail, Kaslo, Kanada, Amalgamator. B. 30686 vom 31. 12. 01. Kl. 40a.

Pennellier, London, Verfahren zur Herstellnng eines mit Lötmetall versehenen Drahtes aus Gold, plattiertem Gold oder dergl. P. 13527 vom 5. 4. 02. Kl. 49f.

Olschewsky, Berlin, Verfahren zum Hydratisieren von hochwertigem Kalk. O. 3963 vom 23. 6. 01. Kl. 80b.

Am 10. November 1902:

Verein chemischer Fabriken und Clemm, Mannheim, Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid; Zus. z. Pat. 136134. V. 4164 vom 22. 2. 01. Kl. 12i.

Knublauch, Köln-Ehrenfeld, Verfahren zur Gewinnung von Cyanverbindungen aus Seeschlick. K. 21732 vom 1. 4. 01. Kl. 12k.

Drossbach, Freiberg i. S., Thermo-Element. D. 12341 vom 8. 3. 02. Kl. 21b.

Nodon, Paris, Stromrichter für ein- oder mehrphasigen Wechselstrom. N. 6088 vom 10. 3. 02. Kl. 21g.

Am 13. November 1902:

Saltar, jr., Philadelphia, Centrifuge zur Abscheidung von festen oder flüssigen Bestandteilen aus Gasen. S. 15482 vom 30. 9. 01. Kl. 12e.

Jaubert, Paris, Verfahren zur Herstellung von bei Berührung mit Wasser Sauerstoff entwickelnden Körpern. J. 6253 vom 6. 6. 01. Kl. 12i.

Cöln-Müsener Bergwerks-Akt.-Verein, Kreutzthal i. W., Verfahren zum Beseitigen von Ofenansätzen und dergl. bei Hochöfen und anderen Oefen oder zum Durchschmelzen hinderlicher Metallmassen mittels eines Gebläses; Zus. z. Pat. 137588. C. 10667 vom 13. 1. 02. Kl. 18a.

Butler und von Meyenburg, Zürich, Verfahren und Vorrichtung zur Erhöhung der Widerstansfähigkeit von Erzziegeln. M. 21005 vom 6. 2. 02. Kl. 18a.

Riemke, Berlin, Verfahren zum Aufbringen einer Schutzschicht auf Kupferoberflächen. R. 15549 vom 3. 6. 01. Kl. 22g.

Armstrong, London, Verfahren zum Kondensieren destillierbarer Metalle. A. 7609 vom 13. 9. 00. Kl. 40a.

Rübel, Berlin, Verfahren zur Darstellung von Aluminium. R. 16214 vom 2. 1. 02. Kl. 40a.

Goldberg, Moskau, Verfahren zur Herstellung galvanischer Niederschläge aller Art unter Zusatz von stickstoffhaltigen Stoffen. G. 16576 vom 12. 2. 02. Kl. 48a.

Am 17. November 1902:

Susemihl, Wolfenbüttel, Vorrichtung zur Hochkonzentration von Laugen und ähnlichen Flüssigkeiten. S. 16867 vom 28. 8. 02. Kl. 12l.

International Chemical Comp., New York, Verfahren zur Wiedergewinnung des beim Rösten und Auslaugen von Schwefelerzen angewandten Natriumbisulfats und des in ihnen enthaltenen Schwefels. J. 6468 vom 30. 10. 01. Kl. 40a.

Klepetko, Anakonda, und Evans, Great Falls, V. St. A., Aufgebevorrichtung für ununterbrochen arbeitende Röstöfen. K. 23245 vom 20. 5. 02. Kl. 40a.

Laszinski, Miedzianka, Russ. Polen, Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Metallen, insbesondere Kupfer und Zink aus ihren Erzen mittels unlöslicher Anoden. L. 17192 vom 1. 9. 02. Kl. 40a.

Möller, Hohenlimburg i. W., Verfahren zum Glühen von Gegenständen in Glühtöpfen; Zus. z. Pat. 131158. M. 21572 vom 15. 5. 02. Kl. 49f.

Pahde, Breslau, Verfahren zum Ausbessern von Fehlstellen in Eisen- und Stahl-Gussstücken mittels des elektrischen Lichtbogens. P. 13397 vom 26. 2. 02. Kl. 49f.

Patenterteilungen.

Erteilt am 20. Oktober 1902:

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur direkten Darstellung von festem, in Wasser schwer löslichem Zinkhydrosulfit; Zus. z. Pat. 130403. Nr. 137494 vom 6. 6. 01. Kl. 12i.

Knublauch, Cöln-Ehrenfeld, Verfahren zur Gewinnung von Ammoniak aus Seeschlick. Nr. 137453 vom 2. 4. 01. Kl. 12k.

Gebr. Siemens & Co., Charlottenburg, Verfahren zur Beseitigung der durch elektrische Entladungen oder durch den elektrischen Lichtbogen in der Luft erzeugten, schädlichen Stickstoffdioxyd-Dämpfe. Nr. 137507 vom 26. 1. 02. Kl. 21f.

Sander, Berlin, Verfahren zur Herstellung von Körpern, die bei gewöhnlicher Temperatur elektrisch leitend sind. Nr. 137576 vom 6. 12. 99. Kl. 21f.

Vogel, Berlin, Elektrode für elektrische Oefen aus Kohle oder Graphit mit in der Hitze widerstandsfähigem Ueberzuge. Nr. 137436 vom 24. 7. 01. Kl. 21h.

van de Stadt, Aardenburg, Ndl., Verfahren zum Löten von Aluminiumteilen miteinander oder mit anderen Metallen. Nr. 137413 vom 16. 12. 98. K.. 49f.

Am 27. Oktober 1902:

Obacht, Frankfurt a. M., Vorrichtung zum Vergolden von ebenen oder beliebig gestalteten Flächen. Nr. 137711 vom 26. 3. 01. Kl. 8b.

Untied, Schweinfurt, Vorrichtung zum Kochen, Verdampfen und Destillieren. Nr. 137650 vom 20. 3. 01. Kl. 12a.

Müller, Brühl b. Köln, Apparat zur fraktionierten Destillation. Nr. 137651 vom 27. 2. 02. Kl. 12a.

Clemang, Luxemburg, Verfahren zum Reinigen von Gasen. Nr. 137757 vom 22. 8. 01. Kl. 12e.

Boehringer & Söhne, Waldhof bei Mannheim, Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Hydroxylamin; Zus. z. Pat. 133457. Nr. 137697 vom 25. 2. 02. Kl. 12k.

Cöln-Müsener Bergwerks-Akt.-Verein, Kreutzthal i. W., Verfahren zum Beseitigen von Ofenansätzen und dergl. bei Hochöfen und anderen Oefen oder zum Durchschmelzen hinderlicher Metallmassen vermittelst eines Gebläses. Nr. 137588 vom 26. 5. 01. Kl. 18a.

Keyzer, Amsterdam, Verfahren zur Herstellung von Elektroden für Bogenlampen aus einem Carbid, welches von Wasser zersetzt wird. Nr. 137809 vom 6. 10. 01. Kl. 21f.

v. Bronk, Berlin, Verfahren zum Herstellen lichtempfindlicher Selenzellen. Nr. 137800 vom 22. 9. 01. Kl. 21g.

Società di Monteponi, Turin, Verfahren zum Aufschliessen von gemischten Sulfiderzen. Nr. 137769 vom 18. 6. 01. Kl. 40a.

Chemische Fabrik Innerste Thal, Langelsheim a. Harz, Verfahren zur Gewinnung von Zinksulfid aus zink- und baryumhaltigen Kupferschlacken. Nr. 137801 vom 4. 3. 02. Kl. 40a.

Am 3. November 1902:

Aluminiumwaarenfabrik Ambos, G. m. b. H., Dresden, Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Röhren, Stangen und dergl., mit einem Mantel aus Aluminium oder ähnlichem Metall. Nr. 137880 vom 11. 2. 02. Kl. 7b.

Verein chemischer Fabriken in Mannheim, Mannheim, Mechanischer Calcinierofen, bezw. Sulfatofen. Nr. 137906 vom 12. 8. 00. Kl. 12b.

Marckwald, Charlottenburg, Verfahren zur Trennung von flüssigen, eutektischen Gemischen. Nr. 137814 vom 28. 3. 01. Kl. 12d.

Schweizer Akkumulatorenwerke Tribelhorn, A.-G., Zürich, Verfahren zur Beschleunigung der Diffusion bei elektrischen Stromsammlern. Nr. 137930 vom 30. 4. 01. Kl. 21b.

Philipps, Wiesbaden, Verfahren zur Herstellung eines Metallüberzuges auf Holz, Leder und dergl. Nr. 137829 vom 14. 3. 02. Kl. 22g.

Thofern und de St. Seine, Paris, Verfahren zur Behandlung von Kupfersteinen und Schwarzkupfer. Nr. 137892 vom 10. 6. 00. Kl. 40a.

Küppers, Aachen, Blei-Antimon-Zinn-Lot und Verfahren zur Herstellung desselben. Nr. 137897 vom 29. 11. 00. Kl. 49f.

Verwaltung der Hubertushütte, Ober-Lagiewnik, O.-Schl., Verfahren zum Giessen von Steinen aus Hochofenschlacke. Nr. 137858 vom 3. 9. 01. Kl. 80a.

Am 10. November 1902:

Theissen, Baden-Baden, Verfahren zum Verdampfen und Destillieren von Flüssigkeiten und dergl. Nr. 137934 vom 5. 7. 00. Kl. 12a.

Deutsche Solvaywerke, A.-G., Bernburg, Verfahren zur Darstellung von Brom- und Jodverbindungen der Alkalien. Nr. 138008 vom 1. 1. 02. Kl. 12i.

Höpfner, Berlin, Verfahren zur Darstellung von zur Ueberführung in Aetzalkalien und Alkalikarbonate geeigneten Alkalisulfiten. Nr. 138028 vom 17. 8. 00. Kl. 12i.

Chemische Fabrik Grünau, Landshoff und Meyer, A.-G., Grünau b. Berlin, Verfahren zur Darstellung von Alkalinitriten. Nr. 138029 vom 24. 1. 02. Kl. 12i.

Gebr. Siemens & Co., Charlottenburg, Verfahren zur Beseitigung der durch elektrische Entladungen oder durch den elektrischen Lichtbogen erzeugten schädlichen Dämpfe; Zus. z. Pat. 137507. Nr. 138019 vom 28. 3. 02. Kl. 21 f.

— Verfahren zur Beseitigung der durch elektrische Entladungen oder durch den elektrischen Lichtbogen erzeugten schädlichen Dämpfe; Zus. z. Pat. 137507. Nr. 138018 vom 20. 2. 02. Kl. 21 f.

Am 17. November 1902:

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen, Verfahren zum Haltbarmachen von festen Hydrosulfiten. Nr. 138093 vom 20. 10. 00. Kl. 12i.

Auer von Welsbach, Wien, Aus Osmium bestehende Fäden für elektrische Glühlampen und Verfahren zu ihrer Herstellung. Nr. 138135 vom 19. 1. 98. Kl. 21 f.

Keyling, Berlin, Verfahren und Vorrichtung zum Kühlen der Gichtgase und zum Zurückhalten der Flammen und Aschenteile bei Schmelzöfen. Nr. 138133 vom 22. 1. 01. Kl. 31 a.

NEUE BÜCHER.

Lehrbuch der allgemeinen Chemie. Von W. Ostwald. II. Band, zweiter Teil, fünfte Lieferung. 23 Bogen mit 237 Figuren. Verlag von W. Engelmann, Leipzig. 1902. Preis 9 Mk.

Das klassische Buch befindet sich leider schon lange in einem Stadium, wie ein gewisser Wasserfall des Riesengebirges, dessen Wasser noch nicht unten angelangt, wenn oben der Zufluss bereits abgesperrt ist: längst ist Band I und II, 1 vergriffen, und noch ist die Vollendung des ganzen Werkes kaum abzusehen. So muss man wenigstens den mit vorliegender Lieferung erreichten Abschluss des ersten Teiles der Verwandtschaftslehre dankbar begrüssen. In der bekannten fesselnden Darstellungsweise werden im vorliegenden Teile die Gleichgewichte aus zwei Stoffen abgeschlossen und die Gleichgewichte dritter Ordnung behandelt. Neben einer ausgiebigen theoretischen Erörterung werden auch hier wie in den früheren Teilen in weitem Umfang die experimentellen Forschungen aufgeführt, deren Klassifikation für die Uebersicht des ganzen Gebietes höchst willkommen ist. Mit dem Wunsche, dass der Abschluss des ganzen Werkes nicht zu lange auf sich warten lasse, sei diesem Teile Glück auf den Weg gewünscht. R. A.

Monographieen über angewandte Elektrochemie. III. **Die Darstellung des Chroms und seiner Verbindungen mit Hilfe des elektrischen Stromes.** Von M. Le Blanc. 109 Seiten. Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S. Preis 6 Mk.

Das vorliegende Buch zerfällt in folgende drei Abschnitte: 1. Gewinnung von metallischem Chrom, 2. von Verbindungen des Chroms mit Metallen, 3. von Verbindungen des Chroms mit Nichtmetallen.

In jeder dieser Abteilungen werden 1. die Elektrolysen aus wässeriger Lösung und 2. bei hohen Temperaturen behandelt. Jeder, der die Schwierigkeiten kennt, welche eine vollständige Orientierung in der weitverzweigten Patentlitteratur bietet, wird sich dankbar der kundigen Führung des Verfassers anvertrauen, um über den Stand des behandelten Gegenstandes eingehendes zu erfahren. Der Verfasser hat es für richtig gefunden, vielerlei Patentlitteratur auch dort anzugeben, wo sie offenbar Unrichtiges enthält, und obwohl man gerade ihn für kompetent erachten würde, eine zutreffende Auslese zu machen, so kann man doch auch sich seinen Gründen nicht verschliessen, dass für den auf diesem Gebiete technisch thätigen Interessenten auch die Kenntnis solcher Angaben und Versuche von Wichtigkeit ist, die an und für sich nicht als Lösung des gestellten Problems gelten dürfen. Da bei solchen Patentschriften aber überall die rationelle Kritik des Verfassers mitgegeben ist, so wird der Praktiker in jedem Falle auch aus diesen Mitteilungen eben solchen Nutzen ziehen, wie aus der Besprechung dessen, was Wertvolles in Bezug auf die Darstellung des Chroms und seiner Verbindungen geleistet worden ist. Wenn somit für den Praktiker das Buch zweifellos als eine sehr wertvolle Monographie über das Chrom zu bezeichnen ist, so wird es auch ein allgemeineres Interesse beanspruchen dürfen, insofern es die mannigfaltigen technischen Verwendungsarten des Chroms und seiner Verbindungen vor Augen führt, die namentlich auch in neuerer Zeit sich ausgedehnt und vielerlei wissenschaftlich interessante Probleme aufgewiesen haben.

R. A.

Die chemische Ausbildung. Antrittsvorlesung, gehalten im September 1901 in Christiania von Professor H. Goldschmidt (norwegisch; aus „teknisk ugeblad").

Rumor in Casa. Antrittsvorlesung, gehalten im Oktober 1902 in Utrecht von Professor E. Cohen (holländisch; Utrecht, Breijers Verlag).

Ueber die neuere Entwicklung der Chemie. Antrittsvorlesung, gehalten im Oktober 1902 in Wien von Professor R. Wegscheider (aus „Oesterr. Chemiker-Ztg." Nr. 21, 1902).

Die drei Chemiker, welche in den genannten Reden ihr Lehrprogramm bekennen, dürften auch bei uns aufmerksames Gehör finden, denn sie sind uns als Vertreter einer wissenschaftlichen Richtung bekannt, die bei uns zu Lande nur ausnahmsweise als wirkliche Chemie anerkannt wird.

Mit grosser Nachdrücklichkeit wird in diesen Vorträgen betont, dass heutzutage die Ausbildung des Chemikers für Praxis und Wissenschaft eine gründliche Kenntnis auch der physikalischen Chemie verlangt, und

dass diese Seite der Wissenschaft nicht früh genug gelehrt werden kann, da sich noch immer eine gründliche theoretische Ausbildung als die beste Vorschule auch des Praktikers bewährt hat. Goldschmidt beruft sich auf das Beispiel seiner berühmten Amtsvorgänger und Kollegen Guldberg und Waage, Cohen auf seinen grossen Landsmann van't Hoff, um die hohe Bedeutung der physikalischen Chemie für die Entwicklung chemischer Wissenschaft darzuthun, und letzterer schildert an der Hand der in Deutschland mit und gegen Cl. Winkler geführten Diskussionen, was bei uns für die physikalische Chemie erreicht und wie nötig es sei, dass überall auch der Lehrer der physikalischen Chemie einen maassgebenden Einfluss auf den Bildungsgang des jungen Chemikers ausübe, wofür die Rechte eines deutschen Extra-Ordinarius nicht ausreichend seien.

Wegscheider führt an einigen Beispielen, wie den Begriffen von Säuren und Basen, den grossen Nutzen der modernen physikalisch-chemischen Anschauungsweise vor Augen und hebt ihren Wert für die Oekonomie des Denkens in der wissenschaftlichen Chemie hervor, sowie schliesslich, dass erst die physikalische Chemie die Mittel verspricht, in rationeller Weise, und nicht durch planloses Probieren, die technischen Probleme der Chemie erfolgreich anzugreifen.

R. A.

Volksbücher der Naturkunde und Technik: **Einführung in die praktische Chemie.** Unorganischer Teil (Band 3). Organischer Teil (Band 4). Von F. B. Ahrens. Verlag von E. H. Moritz, Stuttgart. Preis gebunden je 1 Mk.

Für die Interessenten volkstümlicher Darstellungen der Chemie sei auf diese beiden Bändchen hingewiesen. Sie sind recht anziehend geschrieben und tragen eine geschickte Auswahl des Wissenswertesten vor, wobei auch die Elektrochemie nicht, wie das sonst in derartigen Darstellungen häufig der Fall ist, ganz vergessen wurde.

R. A.

HOCHSCHUL- UND PERSONAL-NACHRICHTEN.

Berlin. Als Nachfolger auf dem Lehrstuhle Finkeners an der Königl. Bergakademie wurde der Dozent an der Technischen Hochschule Professor Dr. Stavenhagen ernannt.

Charlottenburg. Dem Dozenten der Technischen Hochschule und Vorsteher des Untersuchungslaboratoriums für Fette und Oele Dr. Holde wurde das Prädikat Professor verliehen.

Jurjew. Der emer. Professor der Chemie Dr. Lemberg ist gestorben.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie (früher Deutsche Elektrochemische Gesellschaft).

Der Generalanzeiger für Elektrotechnik in München bietet unseren Mitgliedern eine Ermässigung des Abonnementspreises um 25% an, desgleichen einen Nachlass von 50% bei dem Bezug des „Verkehrsmarktes“.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Landtagsabgeordneten Dr. H. T. Böttinger, Elberfeld, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Bunsen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit, und zwar nach dem Auslande unter Kreuzband, nach dem Inlande ohne solches, wie bei Tageszeitungen. Die Nachlieferung fehlender Nummern ist deshalb im Inlande möglichst bald bei der Bestell-Postanstalt nachzusuchen, ebenso ist diese — wie auch die Geschäftsstelle — von Adressenänderungen zu benachrichtigen. Etwaige weitere Mitteilungen über fehlende Hefte, insbesondere vom Auslande, sind an die Geschäftsstelle zu richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 18. Dezember einschliesslich) zu erheben.

Nr. 839. Jahn, Dr. Stefan, Göttingen, Bürgerstrasse 29; durch Alfred Coehn.

Adressenänderungen.

Nr. 640. Paweck, jetzt: Privatdozent für Elektrochemie an der k. k. Techn. Hochschule, Wien XVIII/1, Dittesgasse 16.

„ 724. Helfenstein, jetzt: Bosnische Elektrotechnische Gesellschaft, Jaice, Bosnien.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Herausgegeben

von der Deutschen Bunsen Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie (früher Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft)

unter Leitung von

Prof. Dr. R. ABEGG-Breslau.

Verlag von WILHELM KNAPP in Halle a. S.

Nr. 50. | 11. Dezember 1902. | VIII. Jahrgang.

Die Zeitschrift für Elektrochemie erscheint wöchentlich einmal an jedem Donnerstag im monatlichen Umfang von etwa 8 Bogen. Das Abonnement kostet vierteljährlich Mk. 5,—. Für Mitglieder der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft kostenfrei. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post (Post-Zeitungs-Katalog Nr. 8485), sowie die Verlagsbuchhandlung von Wilhelm Knapp in Halle a. S., Mühlweg 19, entgegen; Inserate werden für die dreigespaltene Petitzeile mit 30 Pfg. berechnet. Bei Wiederholungen tritt Ermässigung ein.

Die Adresse der Redaktion für Manuskripte u. s. w. ist: Professor Dr. R. Abegg, Breslau, Kaiser Wilhelmstrasse 70. Alle **geschäftlichen Zusendungen** werden an Herrn Privatdozent Dr. H. Danneel, Aachen, Theresienstrasse 19, erbeten. Von Originalarbeiten werden, wenn andere Wünsche **auf den Manuskripten** oder **Korrekturbogen** nicht geäussert werden, den Herren Autoren 25 Sonderabdrücke zugestellt.

Inhalt des fünfzigsten Heftes.

Namen- und Sach-Register.

Bei der Redaktion eingegangene Abhandlung:

F. Glaser: Zur Elektroanalyse des Quecksilbers, ein Beitrag zur Löslichkeit des Platins in Cyankalium (5. 12.).

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 50. 11. Dezember 1902. VIII. Jahrgang.

EIN NACHTRAG ZU „STÖRUNG DER KATHODISCHEN DEPOLARISATION DURCH KALIUMCHROMAT“ [1]).

Von *Erich Müller.*

(Aus dem elektrochemischen Laboratorium der Königl. Sächs. Technischen Hochschule zu Dresden.)

Die von mir in dieser Zeitschrift [2]) zuerst mitgeteilte Wirkung löslicher Chromate bei der Elektrolyse wässeriger Lösungen der Halogenide, die Reduktion an der Kathode zu unterbinden oder zu vermindern, führte ich auf Grund späterer Untersuchungen [1]) auf die Bildung eines aus einer schwer löslichen Chromverbindung bestehenden Diaphragmas auf der Kathode zurück.

Diese Ansicht hat sich dadurch als zutreffend erwiesen, dass nicht nur bei der Elektrolyse der Halogenide die Gegenwart löslicher Chromate einen bedeutenden Einfluss auf den Verlauf der Erscheinungen ausübt, sondern auch in anderen Fällen, wo ohne Chromatzusatz anodische Oxydationsprodukte an der Kathode der Zerstörung unterliegen, so z. B. bei der Darstellung der überschwefelsauren [3]) und überjodsauren Salze. Bei der letzteren, über welche bald berichtet werden soll, stellten sich Unregelmässigkeiten bezüglich des Betrages der Reduktion bei Gegenwart von Chromat heraus. Bei der Aufklärung derselben wurden einige Punkte erkannt, die beobachtet werden müssen, wenn ein Zusatz von Chromat die erwünschte Verhinderung der Depolarisation bei der Elektrolyse wässeriger Lösungen, die reduzierbare Substanzen enthalten, bewirken soll, deren Mitteilung die folgenden Zeilen bezwecken.

Den Beweis dafür, dass die Wirkung gelöster Chromate bei der Elektrolyse auf eine Diaphragmenbildung an der Kathode zurückzuführen sei, suchte ich seiner Zeit [1]) dadurch zu erbringen, dass ich die Zersetzungsspannung einer Lösung von Kaliumjodat einerseits und einer solchen von Kaliumchromat anderseits, und dann einer gemischten Lösung beider Elektrolyte bestimmte.

Die Kurve, welche die Abhängigkeit der Stromintensität von dem Kathodenpotential in absoluter Zählung darstellt, findet sich in Fig. 256 für die Jodat und Chromat enthaltende Lösung wiedergegeben.

Sie zeigt, dass die Reduktion von Jodat bei etwa —0,2 Volt einsetzt und stetig in ihrem Be-

Fig. 256.

trage ansteigt, dass dann plötzlich ein Umbiegen bei etwa + 0,2 Volt auftritt, welches der nunmehr beginnenden Reduktion des Chromates zugeschrieben wurde, die Veranlassung zur Diaphragmenbildung und Unterbindung der zuvor stattfindenden Reduktion giebt.

Sie lehrt weiter, in Gemeinschaft mit den beiden für die einzelnen Depolarisatoren gefundenen, hier nicht wiedergegebenen Zersetzungsspannungen, dass das Jodat früher der kathodischen Reduktion unterliegt, als das Chromat, und lässt schliessen, dass in der gemischten Lösung beider Substanzen eine bestimmte kathodische Stromdichte erreicht werden muss, damit das Chromat seine, die Depolarisation hindernde Wirkung ausüben kann.

Bei geringer kathodischer Stromdichte, wo die Möglichkeit besteht, dass das Kathodenpotential einen unter dem Reduktionspotential

1) Diese Zeitschr. **7**, 398.

2) Diese Zeitschr. **5**, 469.

3) E. Müller und O. Friedberger, diese Zeitschr. **8**, 230.

des Chromats liegenden Wert behält, wird also trotz der Gegenwart von Chromat die Reduktion des Jodats stattfinden können, bei höherer Stromdichte, wenn dadurch das Reduktionspotential des Chromates überschritten wird, muss sie ausbleiben.

Die in Fig. 256 ausgezeichnete Kurve giebt die kathodische Zersetzungsspannung für ansteigende, die gestrichelte für absteigende polarisierende Kräfte. Der Verlauf der letzteren zeigt, dass die Reduktion von Jodat auch bei niedrigen Potentialen unterbleibt, wenn zuvor das Potential überschritten war, bei dem auch das Chromat einer Reduktion unterliegt

Schon früher wurde dies von mir darauf zurückgeführt, dass das einmal gebildete Diaphragma längere Zeit beständig ist.

Die Bestätigung der aus der Zesetzungsspannungskurve gezogenen Folgerungen, dass nämlich das Chromat bei kleiner kathodischer Stromdichte unwirksam ist, und dass es, einmal durch hohe Stromdichte hervorgerufen, seine Wirksamkeit auch bei niedrigerer beibehält, bringen die folgenden Versuche.

Temperatur 16° C.

Anode: glattes Platinblech, 50 qcm wirksame Oberfläche, zu beiden Seiten je eine.

Kathode: glattes Platinblech je 10 qcm wirksame Oberfläche, vor jedem Versuche mit Salpetersäure gereinigt und geglüht.

Versuch 1.

D_K = 0,01 Amp/qcm. J = 0,2 Amp.

Zeit nach Beginn des Versuches Minuten	Klemmenspannung in Volt	Reduktion in %
10	1,73	100
20	1,73	100
Strom für 10 Sekunden auf 1 Amp. verstärkt, dann wieder auf 0,2 Amp. abgeschwächt.		
10	1,73	100
Strom für 20 Sekunden 1 Amp., dann wieder 0,2 Amp.		
10	1,76	100
Strom für 30 Sekunden 1 Amp., dann wieder 0,2 Amp.		
10	1,79	100
Strom für 60 Sekunden 1 Amp., dann wieder 0,2 Amp. Es entstand an den Kathoden Wasserstoffentwicklung und blieb bestehen.		
1	2,39	
2	2,405	
3	2,415	
10 }	2,43	5,00
25 }	2,465	
35 }	2,468	
50 }	2,470	0,00

Versuch 2.

D_K = 0,025 Amp/qcm. J = 0,5 Amp.

Zeit nach Beginn des Versuches in Minuten	Klemmenspannung in Volt	Reduktion in %
1	1,77	—
10	1,87	100
20	1,95	100
Strom für 10 Sekunden 1 Amp., dann wieder 0,5 Amp.		
10	1,96	100
Strom für 20 Sekunden 1 Amp., dann wieder 0,5 Amp.		
1/4	1,99	
1	2,06	
2	2,12	
2 1/2	2,26	{ H_2-Entwicklung
2 3/4	2,40	
3	2,45	
4 }	2,51	0,4
15 }	2,53	

Versuch 3.

D_K = 0,037 Amp/qcm. J = 0,75 Amp.

Zeit nach Beginn des Versuches in Minuten	Klemmenspannung in Volt	Reduktion in %
1/4	1,68	keine H_2-Entwicklung
1	1,80	
2	1,88	
3	2,04	
3 1/2	2,11	{ H_2-Entwicklung
4	2,43	
5	2,47	
10 }	2,54	0,3
20 }	2,58	

Versuch 4.

D_K = 0,05 Amp/qcm. J = 1,0 Amp.

Zeit nach Beginn des Versuches in Minuten	Klemmenspannung in Volt	Reduktion in %
1/2	2,15	
1	2,74	{ H_2-Entwicklung
2	2,86	
3	2,89	

Bei ihnen diente als Elektrolyt eine Lösung, welche im Liter 56 g KOH und 2 g K_2CrO_4 enthielt, und die bei Zimmertemperatur mit Kaliumjodat gesättigt war. Zur Verwendung kamen bei jedem Versuch 120 ccm dieser Lösung in einem kleinen Standcylinder. Die ganze Versuchsanordnung war derart, dass der Betrag der Reduktion gasanalytisch durch Vergleich des aus der Zelle entweichenden Wasserstoffs mit dem aus einem in denselben Stromkreis geschalteten Knallgasvoltameter entwickelten in der seit Hempel, Fogh[1]) und Oettel[2]) üblichen Weise verglichen

1) Dissertation, Jena 1889.

2) Diese Zeitschr. 1895, **11** und **15**.

wurde. Ueber die Grösse der Elektroden sind bei den einzelnen Versuchen Angaben gemacht. Die Anode befand sich stets zwischen zwei Kathoden aufgehängt. Die Klammer } umfasst die Anzahl Minuten vom Beginn bis zur Beendigung der Gasanalyse.

Versuch 1 ergab zunächst, dass bei einer kathodischen Stromdichte $D_K = 0{,}01$ Amp/qcm unter den gegebenen Verhältnissen der Zusammensetzung des Elektrolyten an der Kathode keine Spur von Wasserstoff auftritt, also die Reduktion des Jodats 100 % ausmacht.

Eine vorübergehende Verstärkung des Stromes auf 1 Amp., was einer Erhöhung von D_K auf 0,05 Amp/qcm entspricht, während einer Dauer von 10, 20 und 30 Sekunden, vermag noch nicht zu bewirken, dass bei der Rückkehr zur ursprünglichen Stromdichte von 0,01 Amp/qcm die Wirkung des Chromates hervortritt. Dagegen genügt es, den Strom für 60 Sekunden auf 1 Amp. zu verstärken, um dann auch bei der niederen D_K 0,01 Amp. für längere Zeit die Reduktion aus dem Wege zu räumen.

Beginnt man die Elektrolyse an den mit Salpetersäure gereinigten und geglühten Kathoden mit einer $D_K = 0{,}025$ Amp. (Versuch 2), so findet auch hier noch eine Reduktion des Jodates zu 100 % statt. Die vorübergehende Verstärkung des Stromes auf 1 Amp. braucht jedoch in diesem Falle eine nur kürzere Zeit anzudauern, um bei der Rückkehr zur ursprünglichen $D_K = 0{,}025$ Amp. die Reduktion verschwinden zu machen.

In Versuch 2 genügen hierzu bereits 20 Sekunden. Bei noch höherer anfänglicher D_K stellt sich das Diaphragma nach kurzer Zeit auch ohne vorübergehende Erhöhung der Stromdichte von selbst ein, so bei einer D_K von 0,037 Amp. in 3 bis 4 Minuten, bei einer D_K von 0,05 Amp. in 1 Minute, wie Versuch 3 und 4 zeigen.

Bei allen diesen Versuchen giebt sich der Beginn der Störung der Depolarisation oder die vollendete Ausbildung des Diaphragmas durch eine plötzlich an der Kathode auftretende, aufbrausende Wasserstoffentwicklung zu erkennen, die Hand in Hand geht mit einem sehr schnell erfolgenden Ansteigen der Nadel eines an die Zelle gelegten Voltmeters.

Dieses Ansteigen der Klemmenspannung um Beträge, die 1/2 Volt übersteigen, ist dadurch bedingt, dass man vor der Ausbildung des Diaphragmas im Elektrolyten einen kräftigen Depolarisator hatte, dass sich aber von dem Momente ab, wo das Diaphragma wirksam wird, der Elektrolyt so verhält, als ob kein Depolarisator zugegen wäre. Im ersteren Falle wird die geringere E. K. zur Reduktion, im letzteren die höhere zur Wasserstoffentwicklung gebraucht.

Es ist noch von Interesse, zu wissen, wie lange Zeit ungefähr der das Diaphragma bildende Ueberzug der Chromverbindung auf der Kathode beständig ist.

Es wurden zu dem Ende die Kathoden mit einem solchen Ueberzug versehen, indem sie in der gleichen chromathaltigen Jodatlösung durch einen stärkeren Strom bis zur kräftigen Wasserstoffentwicklung polarisiert wurden.

Das Auftreten der letzteren giebt nach den voraufgehenden Versuchen die Gewissheit, dass das Reduktionspotential des Chromates, resp. das Potential der Diaphragmenbildung überschritten ist.

Die Elektrolyse wurde dann mit einer geringeren D_K von 0,01 Amp., bei der also nach Versuch 1 ohne vorhergegangene stärkere Polarisation keine Diaphragmenbildung eintritt, eine Zeit lang fortgesetzt und danach eine bestimmte Anzahl Minuten der Strom ausgeschaltet.

Wenn nun beim Wiedereinschalten des Stromes sofort Wasserstoffentwicklung auftrat, so musste während der Dauer der Unterbrechung das Diaphragma sich erhalten haben; blieb sie jedoch aus, so war es verschwunden.

Versuch 5.
$D_K = 0{,}01$ Amp/qcm. $J = 0{,}2$ Amp.

Klemmenspannung vor Stromunterbrechung	Dauer der Stromunterbrechung in Minuten	Klemmenspannung nach dem Wiedereinschalten	Bemerkung
2,470	1	2,43	H_2-Entwicklung
2,36	3	2,28	desgl.
2,30	5	2,28	desgl.
2,30	15	2,24	desgl.
2,26	30	1,73	keine H_2-Entwickl.

Wie man dem Versuch 5 entnehmen kann, ist das Diaphragma mindestens 15 Minuten lang beständig, während es nach einer 30 Minuten andauernden Stromunterbrechung seine Wirksamkeit verloren hat. Es ist möglich, dass diese

Beständigkeit des Diaphragmas noch grösser ist, wenn vor der Unterbrechung des Stromes grössere Stromdichten zur Verwendung kamen, und es können deshalb diese Versuche nur in grossen Zügen erkennen lassen, dass die Haltbarkeit des Diaphragmas in der hier verwendeten Lösung trotz seiner jedenfalls ausserordentlich kleinen Dicke eine recht beträchtliche ist.

Die bisher angeführten Versuche erstreckten sich auf niedere Temperaturen und führten zu dem Resultate, dass man in der Kälte die Reduktion des Jodats bei richtiger Wahl der kathodischen Stromdichte durch Chromatzusatz völlig verhindern kann. Auch die Reduktion des bei der Elektrolyse der Jodate entstehenden Perjodats wird so durch Chromat völlig unterbunden, wie länger andauernde Jodatelektrolysen, bei denen Perjodat in reichlichen Mengen im Elektrolyten entstanden war, zeigten.

Versuche, bei denen direkt Lösungen von Kaliumperjodat, sowohl neutrale als auch alkalische, elektrolysiert wurden, ergaben ebenfalls, dass mit Chromat die Reduktion völlig verschwindet, während sie beim Arbeiten ohne Chromat über 90 % ausmacht.

Bei der Elektrolyse in der Wärme treten andere Verhältnisse ein, die man aus den folgenden Versuchen ersehen kann. Diese wurden bei 75° C. ausgeführt. Als Kathoden dienten hier in allen Fällen Gitterkathoden[1]) aus glattem Platin, so dass die kathodische Stromdichte stets sehr hoch war.

Der Elektrolyt hatte dieselbe Zusammensetzung wie bei den entsprechenden Versuchen in der Kälte.

Anode glattes Platin. Temperatur 75° C.

Versuch 6.

Anode 50 qcm wirksame Oberfläche.

$J = 0{,}5$ Amp. $D_A = 0{,}01$ Amp/qcm.

Minuten nach Beginn der Elektrolyse	Klemmenspannung in Volt	Stromausbeute an Perjodat in %	Reduktion in %
5	2,30		
15	2,37	+ 7,22	0,0
25	2,405		
60	2,53	+ 6,78	0,0
70	2,56		
110	2,60		
130	2,38	— 27,86	77,6
140	2,25		

1) F. Foerster und Müller, diese Zeitschr. **8**, 14.

Versuch 7.

Anode 10 qcm wirksame Oberfläche.

$J = 0{,}5$ Amp. $D_A = 0{,}05$ Amp/qcm.

Minuten nach Beginn des Versuches	Klemmenspannung in Volt	Stromausbeute an Perjodat in %	Reduktion in %
1	2,46		
10	2,56		
20	2,73		
30	2,83	+ 20,38	2,70
45	2,92		
65	2,99	+ 11,87	18,70
75	2,91		
80	2,80		
81	2,71		
83	2,63		
90	2,46	— 33,54	81,05
110	2,36		
127	2,34		

Versuch 6 giebt zu erkennen, dass im Anfang der Elektrolyse die Reduktion gleich Null ist, dass sie aber trotz der hohen kathodischen Stromdichte mit der Dauer ansteigt, und zwar solche Beträge annimmt, dass die Stromausbeute negativ wird. Aus dieser Thatsache, dass zu Anfang der Elektrolyse, wo nur Jodat zugegen war, eine nennenswerte Reduktion nicht stattfindet, konnte man vermuten, dass es das mit der Zeit sich bildende Perjodat sei, welches reduziert wird, dass also bei der höheren Temperatur wohl das Perjodat zu Jodat, nicht aber das Jodat der Reduktion zu Jodid unterliegt.

Würde diese Vermutung zutreffen, also das Jodat intakt bleiben, dann könnte nicht mehr reduziert werden als oxydiert wird, die Stromausbeute also in minimo Null betragen, während sie thatsächlich negativ wird.

Eine Untersuchung des Elektrolyten zeigte denn auch, dass sich Jodid in grossen Mengen gebildet hatte. Es konnte nun entweder das Jodat gleichzeitig, oder lediglich das gebildete Perjodat nicht nur bis zum Jodat, sondern bis zum Jodid reduziert worden sein, während das ursprünglich vorhandene Jodat intakt blieb. Ist letzteres schon an sich unwahrscheinlich, so spricht ausser der, gleichzeitig mit der Reduktion eintretenden Spannungserniedrigung, von der unten die Rede sein wird, noch dagegen, dass der Betrag der Reduktion die Oxydation um das Fünffache übersteigt.

Wir begegnen mithin der scheinbar merkwürdigen Thatsache, dass Jodat allein bei Gegenwart von Chromat durch den Strom nicht reduziert wird, dagegen, wenn es in Gemeinschaft

mit Perjodat vorhanden ist. Eine Erklärung für diese Erscheinung giebt die Betrachtung der Spannungsverhältnisse. Aus Versuch 6 und 7 ersieht man, dass mit dem Einsetzen der Reduktion die Spannung ganz beträchtlich abfällt.

Dies ist gerade die entgegengesetzte Erscheinung wie bei Versuch 1 bis 4, wo mit dem Verschwinden der Reduktion, resp. dem Auftreten gasförmigen Wasserstoffs die Spannung schnell und beträchtlich anstieg. Wie dort dieses Ansteigen mit der Bildung des Diaphragmas in Verbindung gebracht wurde, so muss hier das Abfallen der Spannung mit dem Verschwinden desselben zusammenhängen.

Das Diaphragma wird also augenscheinlich bei höherer Temperatur durch Perjodat vernichtet, wenn dieses eine bestimmte Konzentration erreicht hat. Dass dazu eine bestimmte Perjodatkonzentration nötig ist, dafür sprechen Versuch 6 und 7. Bei letzterem wird infolge der höheren anodischen Stromdichte — aber bei gleicher kathodischer Stromdichte, Temperatur, Stromstärke und Zusammensetzung des Elektrolyten — eine bessere Ausbeute an Perjodat erzielt, als in Versuch 6. Eine bestimmte Konzentration desselben ist mithin in Versuch 7 in kürzerer Zeit erreicht, und es setzt dementsprechend auch, wie man sieht, die Reduktion früher ein als in Versuch 6.

Da in Lösungen, welche kein Chromat enthalten, und in denen sich somit kein Diaphragma bilden kann, Jodat ausserordentlich leicht reduziert wird[1]), so muss natürlich auch nach der Zerstörung des Diaphragmas durch Perjodat die Jodatreduktion wieder einsetzen, und es erscheint danach selbstverständlich, dass die Reduktion des Perjodats nicht ohne die des Jodats stattfinden kann.

Man könnte vielleicht noch einwenden, dass der Eintritt der Depolarisation bei höherer Temperatur nicht durch das entstehende Perjodat bedingt ist, sondern dass in alkalischen Lösungen von Jodat, die kein Perjodat enthalten, ebenfalls nach längerer Zeit die Wirkung des Chromates aus irgend einem anderen Grunde unwirksam würde. Das Gegenteil lässt sich bei der Elektrolyse reinen Jodats in alkalischer Lösung nicht erweisen, da sich in ihnen stets Perjodat bildet, wohl aber, wenn man zur Lösung des Jodats Jodid setzt. Bei Gegenwart des letzteren steigt das Anodenpotential nicht zu Werten an, bei denen sich Perjodat bilden kann. In einer solchen Jodatlösung, die 10% Jodid enthält, bleibt, wie aus Versuch 8 hervorgeht, die Reduktion Null, trotzdem durch die Bildung von Jodat aus Jodid die Konzentration des ersteren höher ist als in den vorangehenden Versuchen.

Versuch 8.

Lösung wie vor mit einem Zusatz von 10% *KJ*.
Anode 50 qcm wirksame Oberfläche.
0,5 Amp. D_A = 0,01 Amp/qcm.
Zwei Gitterkathoden aus glattem Platindraht.

Minuten nach Beginn des Versuches	Klemmenspannung in Volt	Reduktion
1	1,85	
5	1,93	
10	1,985	
15}	—	0,00
25}	2,06	
45	2,12	
55	2,15	
65}	2,17	0,0
75}	2,19	
155}	2,26	0,0
165}	2,28	

Das verschiedene Verhalten des Jodats und Perjodats bei der elektrolytischen Reduktion in der Wärme bei Gegenwart von Chromat wäre hiernach auf ihre verschiedene, rein chemische Einwirkung auf die Substanz des Diaphragmas zurückzuführen. In der That konnte ich beobachten, dass Chromoxyd, welches durch Fällen einer Chromalaunlösung mit Ammoniak erhalten wurde, und aus dem das Diaphragma vermutlich gebildet wird, bei 75° in alkalischer Lösung nicht durch Jodat, wohl aber durch Perjodat zu Chromat oxydiert wird.

Auch eine andere Betrachtungsweise führt zu dem gleichen Schlusse, dass mit dem Perjodat gleichzeitig Jodat reduziert werden muss. Das Diaphragma ist nämlich, wie Versuch 5 gelehrt hat, gegen die alkalische Lösung des Elektrolyten nicht auf die Dauer besändig. In dem Masse aber, als es so gelöst wird, muss es vom Strome durch Reduktion von Chromat nachgebildet werden, wenn es dauernd an der Kathode seine Wirksamkeit beibehalten soll. Ist nun ein Depolarisator mit sehr grosser Depolarisationsgeschwindigkeit wie Perjodat zugegen, so wird der Strom die Reduktion des

1) Diese Zeitschr. **7**, 509.

letzteren in dem Maasse, als seine Konzentration wächst, vor derjenigen des Chromates, dessen Konzentration konstant bleibt, bevorzugen. Der Ersatz des durch die Einwirkung des Elektrolyten zerstörten Diaphragmas tritt dann in dem Maasse zurück, als die Lösung reicher an Perjodat wird.

Der Spannungsabfall, den man dabei beobachtet, ist dementsprechend nicht von der gleichen Geschwindigkeit wie der Spannungsanstieg bei der Bildung des Diaphragmas. Nach dem Verschwinden des letzteren bewirken dann die beiden Depolarisatoren — Jodat und Perjodat — gemeinsam, dass das Potential der Reduktion des Chromates an der Kathode gar nicht erreicht wird. Möglich ist es noch, dass mit der Aenderung der Konzentration des Chromates die Erscheinungen etwas andere werden.

Die angeführten Versuche und Betrachtungen erstrecken sich auf alkalische Lösungen. In sauern treten bezüglich der Wirksamkeit des gelösten Chromates besondere Verhältnisse auf, wie gelegentlich der Bildung überschwefelsaurer Salze gezeigt wurde[1]). Im speziellen lässt sich die Reduktion der freien Jodsäure durch Chromat nicht verhindern. Bei der Elektrolyse derselben tritt unter allen Umständen die merkwürdige Erscheinung auf, dass sich bei der Reduktion an der Kathode freies Jod bildet[2]).

Die bekannte Thatsache, dass sich Lösungen von Chromaten nicht zu Chromoxyd reduzieren lassen, beruht natürlich ebenfalls auf der Bildung eines Diaphragmas, das durch eine minimale Reduktion entstanden ist. Nun ist es nach einem Patent von Street[3]) jedoch möglich, diese Reduktion zu bewerkstelligen, wenn man Quecksilber als Kathode verwendet. Diese Erscheinung ist nun offenbar nicht auf die

1) Diese Zeitschrift **8**, 230.

2) Eine analoge Erscheinung, wie sie Luther in zahlreichen anderen Fällen beobachtet hat. Siehe diese Zeitschr. **8**, 645.

3) D. R.-P. Nr. 109824, ref. diese Zeitschr. **6**, 522.

Ueberspannung[1]) des Quecksilbers, und die an diesem Metall infolgedessen auch in anderen Fällen[2]) beobachtete grössere Reduktionsenergie zurückzuführen, da zur Reduktion des Chromates gar kein besonders hohes Kathodenpotential benötigt wird, wie aus Fig. 256 hervorgeht. Es handelt sich vielmehr hier wahrscheinlich darum, dass an Quecksilber infolge dessen Beweglichkeit und der damit verbundenen fortgesetzten Erneuerung seiner Oberfläche kein zusammenhängendes Diaphragma sich ausbilden kann. Hiermit im Einklang befindet sich die Angabe des Patentes, dass für das Stattfinden der Chromoxydbildung ein Bewegen des Quecksilbers günstig ist.

Zum Schlusse soll noch bemerkt werden, dass die Störung der kathodischen Depolarisation durch lösliche Chromate durch einen einfachen Versuch sich sehr gut zeigen lässt. Man bereite sich zu dem Zwecke eine etwa einprozentige Lösung von Kaliumhydrat und sättige sie mit Kaliumjodat. Die klare Lösung — etwa 200 ccm — wird in ein Becherglas gebracht, in welches zwei gut mit Salpetersäure gereinigte Platinbleche tauchen. Vermittels dieser sende man jetzt durch die Lösung einen Strom von einer Stärke, dass an der Kathode eben keine Wasserstoffentwicklung sichtbar wird. Jetzt setze man zur Lösung 2 ccm einer wässerigen Lösung, welche in 100 ccm 10 bis 20 g gelbes Kaliumchromat enthält. Es dauert dann nur Bruchteile einer Minute, und an der Kathode braust die Lösung auf, von der nunmehr eintretenden kräftigen Wasserstoffentwicklung. Man wird zweckmässig Anode und Kathode durch ein Diaphragma voneinander so trennen, dass sich letztere ausserhalb, im sichtbaren Teil des Apparates befindet, wodurch die Erscheinung als lediglich kathodisches Phänomen erkannt wird.

Dresden, den 8. November 1902.

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **30**, Caspari.

2) Ebenda **34**, 187, Tafel.

(Eingegangen: 11. November.)

REPERTORIUM.

APPARATE.

Die Zubereitung von Zellen für die Messung hoher osmotischer Drucke. H. N. Morse und J. C. W. Frazer. (Amer. Chem. Journ. **28**, 1—23 [1902]). Die S. 108 mitgeteilten Bemühungen, osmotische Drucke direkt messbar zu machen, sind von den Verff. fortgesetzt und zu einem

schönen Erfolg durchgeführt worden. Unter Anwendung bedeutender konstruktiver Hilfsmittel ist es ihnen nämlich gelungen, osmotische Zellen zu präparieren und so haltbar zu montieren, dass Drucke bis etwas über 31 Atmosphären erreicht werden konnten! Die Zellen wurden aus hart gebrannter Porzellanmasse speziell für diese Versuche hergestellt, ihre Wandstärken waren 4 mm und 8 mm; die druckdichte Anmontierung eines Rohrfortsatzes, der zur Aufnahme der Hauptmenge der Lösung diente und schliesslich ebenfalls aus (auf der Drehbank bearbeitetem) Porzellan gewählt wurde, brachte viele Schwierigkeiten. Wie dieselben in geschickter Weise überwunden wurden, kann hier nicht näher ausgeführt werden; mancherlei kleine Verbesserungen sind allerdings nach dem Urteil des Ref. noch möglich.

Da vorläufig nur beabsichtigt war, die Grenzen der Druckfestigkeit dieser Zellen zu ermitteln, wurde auf die Ausführung von eigentlichen Messungen noch kein Gewicht gelegt, doch ergaben die mit $^1/_2$-n. und 1-n. Rohrzuckerlösung geglückten Versuche — oft treten natürlich auch infolge von Platzen oder Leckwerden Misserfolge ein —, dass der osmotische Druck (bei 20°) ersterer zwischen 13,4 und 13,8, der letzterer über 31,4 Atm. liegt, während aus Arrhenius' Gefrierpunktsmessungen sich sehr naheliegende Zahlen für diese vom Avogadro-van't Hoffschen Gesetz nach beiden Methoden so gleich stark abweichende Substanz berechnen. Interessant zu bemerken ist, dass die Zeit zur Erreichung der Maximaldrucke gerade bei den dichtest schliessenden Zellen gar nicht sehr lang ist, so dass bei der besten Membran der Druck von 31,4 Atmosphären in weniger als 2 Stunden erreicht wurde.

Die Verff. beabsichtigen nunmehr, osmotische Druckmessungen in grösserer Zahl auszuführen, sowie auch andere Membranen als die aus Ferrocyankupfer auf ihre Brauchbarkeit zu prüfen.

Als Ergebnis von rein chemischem Interesse fand sich noch, dass die unter Druck gewesene Zuckerlösung merkliche Spuren von Inversion aufwies.

Man wird den Verff. besondere Anerkennung für ihre erfolgreichen Bemühungen nicht versagen können, und man darf auf ihre weiteren Resultate gespannt sein. R. A.

Ueber elektrische Messungen und Messinstrumente. Vortrag von Prof. Dr. Raps. (Zeitschr. d. Oesterr. Ing.- u. Arch.-Ver. **1902**, Nr. 28 u. 29.) Wer sich über die technische Konstruktion und Anwendung unserer heutigen Messinstrumente ein anschauliches Bild machen will, kann nichts Besseres thun, als diesen äusserst lehrreichen und anregend geschriebenen Aufsatz des wohlbekannten kundigen Fachmanns zu lesen. Wenn derselbe naturgemäss auch nichts Neues enthält, so ist er doch eine sehr angenehme Zusammenfassung und bildliche Darstellung der modernsten Konstruktionen von Messinstrumenten, wie sie insbesondere die Firma Siemens & Halske liefert. R. A.

PATENTNACHRICHTEN

für die elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Patentanmeldungen.

(Text und Abbildungen dieser Anmeldungen können im Patentamte eingesehen werden. Bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Datum der Auslage ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig. Auszüge aus diesen Anmeldungen können von den Abonnenten dieser Zeitschrift durch Vermittlung der Verlagsbuchhandlung bezogen werden.)

Ausgelegt am 20. November 1902:

Société anon. des plaques et papiers photographiques A. Lumière et ses fils, Lyon, Verfahren zur Darstellung eines mit Wasser, Schwefelwasserstoff oder dessen Salze entbindenden Präparates. S. 15923 vom 16. 1. 02. Kl. 12i.

Hirsch, Berlin, Verfahren zur Herstellung von in wässriger Lösung neutral reagierender Seife durch Zusatz von Fettsäuren. H. 28039 vom 1. 5. 02. Kl. 23e.

Harrison, London, Verfahren und Vorrichtung zur Erzeugung dichter und glatter Metallniederschläge unter Verwendung von um eine senkrechte Achse sich drehenden Kathoden. H. 26608 vom 9. 9. 01. Kl. 48a.

Am 24. November 1902:

Försterling, Friedenau bei Berlin, Ozonentwickler. F. 16011 vom 8. 3. 02. Kl. 12i.

Ferchland, Halle, Verfahren zur Darstellung von Bleisuperoxyd neben metallischem Blei durch Elektrolyse einer Bleinitratlösung. F. 16711 vom 8. 9. 02. Kl. 12n.

Henzt, Basel, Auffrisch- und Filtriervorrichtung für Salzlösungen. H. 28293 vom 9. 6. 02. Kl. 17a.

Dercum, Philadelphia, Verfahren zur Regenerierung einer Chromatflüssigkeit von depolarisierten Primärbatterieen. D. 10669 vom 14. 5. 00. Kl. 21b.

Deutsch, Floridsdorf, und Hochhauser, Wien, Verfahren zur Entgasung und Dichtung von Stahl und Grauguss. D. 12564 vom 26. 3. 02. Kl. 21g.

Blau, Wien, und Rasch, Potsdam, Elektrischer Ofen. B. 24603 vom 19. 4. 99. Kl. 21h.

Bergmann, Neheim a. Ruhr, Verfahren zur Darstellung von Nickel aus Nickelerzen. B. 31592 vom 30. 4. 02. Kl. 40a.

Deutsche Wachwitz-Metall-A.-G., Nürnberg, Verfahren zum Zusammenschweissen von Unedelmetallen zum Zwecke der Plattierung; Zus. z. Pat. 137017. D. 12651 vom 23. 6. 02. Kl. 49f.

Patenterteilungen.

Erteilt am 24. November 1902:

von Glenck, Kornmann & Cie., Schweizerhalle, Verfahren zur Gewinnung von Kochsalz aus Soole

unter Benutzung von Ammoniumkarbonat zum Entgipsen der Soole vor dem Eindampfen. Nr. 138172 vom 3. 1. 01. Kl. 12l.

Hall, Niagara Falls, Verfahren zur Gewinnung reiner Thonerde aus Bauxit und ähnlichem Material auf nassem Wege, Nr. 138219 vom 15. 8. 00. Kl. 12m.

Bley, Ilmenau i. Th., Galvanisches Doppelelement. Nr. 138227 vom 4. 3. 02. Kl. 21b.

Schmidt-Altwegg, Frankfurt a. M., Verfahren zur Herstellung der wirksamen Masse von Sammlerelektroden. Nr. 138228 vom 9. 7. 01. Kl. 21b.

Keyling, Berlin, Vorrichtung zum Kühlen der Gichtgase und zum Zurückhalten der Flammen- und Aschenteile bei Schmelzöfen; Zus. z. Pat. 138133. Nr. 138236 vom 27. 4. 02. Kl. 31a.

van der Ploeg, Haag, Verfahren der Antimonlaugerei mit Sulfiden oder Polysulfiden des Calciums oder Magnesiums. Nr. 138198 vom 22. 6. 01. Kl. 40a.

Vereinigte Staaten von Nordamerika.

Patenterteilungen. 1902. (Fortsetzung.)

(Vergl. diese Zeitschrift **8**, S. 238.)

Craig, Glasgow, und Paterson, Spiersfield (Schottland), Apparat zur Gewinnung von Alkalicyaniden (Nr. 695037) mit Hilfe von flüssigem Ammoniak, welches zur Extraktion von cyanidhaltigem Material verwandt und, nachdem Cyanid auskrystallisiert ist, von neuem benutzt wird.

Gilmour und Gilmour Alkali Manuf. Syndic., Lim., Glasgow, Apparat zur elektrolytischen Zersetzung von Alkalisalzen. Nr. 695302. Identisch mit dem im Jahrbuch für Elektrochemie **8**, S. 508, beschriebenen.

Keller, Baltimore, Mo., Verfahren zur Herstellung von Legierungen. Nr. 696244.

Péniakoff, Brüssel, Verfahren zur Reinigung von thonerdehaltigem Material. Nr. 695762. Bauxit wird mit Schwefelwasserstoff behandelt. Die Eisenverbindungen gehen dabei in Schwefeleisen über, welches durch schweflige Säure in Eisenhyposulfit verwandelt wird. Letzteres wird in Wasser gelöst und zur Wiederverwertung des Schwefels in Alkalihyposulfit verwandelt.

Silvey, Dayton, Ohio, Akkumulatorenplatte. Nr. 693453. Bleistreifen werden mit einem Bleioxyd-Bleistaub-Teig bedeckt, zu Münzenform aufgerollt und dann in runde, in einen plattenförmigen Bleiträger gebohrte Löcher eingepresst.

Chaplin, Winchester, und Halloran, Boston, Mass., Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Chlor und Alkali. Nr. 695033. Zwischen Anoden- und Kathodenraum wird eine Schicht frischer Salzlösung geschaltet, welche gegen beide durch ein Diaphragma abgesperrt ist.

Traylor, Denver, Colo., Konzentrator. Nr. 695969.

Lehrritter, Denver, Colo., Konzentrator. Nr. 696058.

Renstrom, Seattle, Wash., Verfahren zur Härtung von Kupfer (Nr. 696271) und seiner Legierungen, darin bestehend, dass man Schwefel auf heisses Kupfer aufstreut, es dann in ein Kupfervitriolbad eintaucht, von neuem erhitzt und erkalten lässt.

Knox und Westinghouse, Pittsburg, Pa., Verfahren zur Behandlung von Kupfererzen. Nr. 692310. Eisensulfidhaltiges und andere Metallsulfide enthaltendes Erz wird geschmolzen, die Schlacke abgezogen und durch den geschmolzenen Kupferstein in einer mit basischem Material ausgelegten Birne Luft geblasen. Dabei geht ein Teil des Eisens in Oxyduloxyd und dieses durch Einwirkung der beigemengten Sulfide in Oxysulfid über, welches spezifisch leichter als Kupfer ist und sich in geschmolzenem Zustande leicht von ihm absondert. Wichtig ist die Abwesenheit von Kieselsäure, da sonst Verschlackung des Eisens eintritt. (Vergl. diese Zeitschrift **8**, S. 239.)

Bastian, London, Elektrolytischer Elektrizitätszähler. Nr. 693216. Durch Gasdruck wird der Eintrittspunkt der Elektroden in den Elektrolyten unverändert erhalten, um Luft u. s. w. von diesem Punkte fernzuhalten, zum Zwecke, die Ueberhitzung oder Schmelzung des Leiters an diesem Punkte zu verhindern.

Sperry und National Batterie Comp., Cleveland, Ohio, Tasche für Akkumulatorenmasse (Nr. 696209), bestehend aus unter Druck um die Platte aufgewundenen Pyroxylinstreifen.

Chipman, New York, Elektrode für Reinigung von Flüssigkeiten durch Elektrolyse. Nr. 694933. Eine aus 20 Teilen *Mg*, 14 *Al*, 15 *Sn*, 10 *Cd*, 5 *Ni* und 10 Teilen Ferrosilicium bestehende Elektrode, aus der (als Anode) bei der Elektrolyse die Oxydhydrate dieser Metalle gebildet werden.

Bainville, Nanterre, Frankreich, Akkumulatorenplatte. Nr. 696157. Masseplatte.

Meurant, Lüttich, Elektrolytischer Prozess, Nr. 694658. Ein gelatinehaltiges, alkalisches, Chlorzink-Chlorammoniumbad. Die Badspannung soll nicht mehr als 1 Volt, die Stromdichte nicht mehr als 1 Amp/qdm betragen.

Morrill, Golden, Colo., und Reed, Philadelphia, Galvanische Batterie. Nr. 690776. Zu einem Aggregat vereinigte, aus plattenförmigen, übereinander gelagerten Einzel-(Zink-Kohle)-Elementen bestehende Batterie.

Edison, Llewelyn Park, N. Y., und Edison Stor. Batt. Comp., Akkumulator. Nr. 692507. Kadmium-Nickel-Akkumulator.

Cassel, New York, Apparat zur Gewinnung von Edelmetallen aus Erzen. Nr. 694350. Ein tiegelförmiger Behälter ist mit den, die eine Elektrode bildenden Kohleplatten ausgelegt. In ihm rotieren an einer geeigneten Welle horizontal angebrachte, die andere Elektrode bildende Kohlenstäbe.

Arnn, Glade Spring, Va., Künstlicher Granit. Nr. 691711. Eine Mischung aus Borax, Holzkohle, Graphit, Kochsalz, Quarzsand, Pech, Baryt und Schlacke.

Bachmann und Vogt, Wien, Elektrischer Lötkolben (Nr. 695995) mit Widerstandsheizung.

Emmerson, Providence, R. J., Verfahren zur Darstellung von Metallrohren. Nr. 695635. Ebenes dünnes, elektrolytisch niedergeschlagenes Metallpapier wird von der Unterlage abgezogen, zu Cylinderform um einen Dorn herum aufgerollt und jetzt galvanisch bis zur gewünschten Dicke verstärkt.

Burton, Boston, Mass., Apparat zur elektrolytischen Gewinnung von Metallen. Nr. 696004. Behälter mit perforiertem Boden werden in den Elektrolyten eingesenkt. In den Behältern befindet sich das betreffende zu extrahierende Material, welches durch eingesteckte Elektroden mit der Stromquelle verbunden wird; die anderen Elektroden am Boden des den Elektrolyten enthaltenden Gefässes.

Swinburne und Ashcroft, London. (Vergl. diese Zeitschrift **8**, S. 239.) Das neue Patent derselben Verfasser (Nr. 695126), Metallextraktion aus sulfidischen Erzen, verwendet nur Chlor, welches durch eine Suspension der Sulfide in einem geschmolzenen Chloridbade gepresst wird, wobei die betreffenden Metallchloride ($PbCl_2$, $ZnCl_2$) entstehen, während Schwefel frei wird. Das Chlor wird aus der Elektrolyse der so gewonnenen Metallchloride entnommen.

Clasner, Philadelphia, Pa., Verfahren zur Gewinnung von Metallen (Nr. 696092) aus Erzen. Eisenerze werden mit einem Flussmittel, Ferrosilicium und Eisen erhitzt. Das Gesamteisen wird so unter Verbrauch des Siliciums als Reduktionsmittel erhalten.

Ulke, Sault St. Marie, Canada, Verfahren zur Raffination von Metallen. Nr. 694699. Aus einer *Ni*-, *Fe*- und *Cu*-haltigen Lösung (*a*) wird mit Benutzung von Anoden derselben Zusammensetzung das Kupfer elektrolytisch abgeschieden. Mit zunehmender Verarmung an *Cu* und Anreicherung an *Ni* wird periodisch ein Teil des Elektrolyten abgezogen und die *Cu*- und *Ni*-Salze (*b*) aus diesem getrennt ausgeschieden. Zu (*a*) wird periodisch so viel $CuSO_4$ zugesetzt, dass der *Cu*-Gehalt stets angenähert konstant bleibt. Die Nickelsalzlösung (*b*) wird mit Ammoniak versetzt und das Nickel mit Benutzung von Bleianoden abgeschieden.

Rueff, New York, Neue Verbindung des Magnesiums (Nr. 694424), bestehend aus MgO, CO_2 und H_2O derart, dass wenigstens zwei Moleküle MgO auf ein Molekül CO_2 und mehr Moleküle H_2O als MgO vorhanden sind.

Mc. Dermott und Elmore, London, Erzkonzentrationsmaschine. Nr. 695695.

Thurmond, Hillsborro, N.-Mex., Erzkonzentrationsmaschine. Nr. 694444.

Look, Los Angeles, Cal., Erzkonzentrationsapparat. Nr. 695064.

Haff, New York, und Ampère Electro-Chemical Comp., Jersey-City, N. Y., Verfahren zur Verarbeitung sulfidischer Erze. Nr. 695306. Sulfidische Blei-Zinkerze werden mit saurem Natriumsulfat geschmolzen, die entweichende SO_2 zur Schwefelsäurefabrikation verwandt, das Natrium- und Zinksulfat mit Wasser aufgenommen, mit Baryt ein Gemisch von Zinkoxydhydrat und Baryumsulfat gefällt, das Natriumsulfat wiedergewonnen u. s. w.

Vreeland, Chicago, Farbstoffe (Nr. 691421 bis 23) aus Rückständen der Bauxitverarbeitung.

Ramage und Sperry, Cleveland, Farbstoff (Nr. 691324) von goldgelber Parbe von der Zusammensetzung Fe_2O_3, $Fe_2(OH)_6$, der durch Einblasen von Luft in basisches Ferrisulfat unter Wasser erhalten wird.

Begeer und Hower, Florenz, Colo., Cyanidprozess zur Extraktion von Edelmetallen aus Erzen. Nr. 694521. Vor der Extraktion wird Luft durch die Cyankaliumlösung gepresst

Cassel, New York, Verfahren zur Gewinnung von Gold aus Erzen. Nr. 694349. In dem in Nr. 694350 (siehe S. 916) beschriebenen Apparat wird das Gold in einem geeigneten Elektrolyten gelöst und auf der die Kathode bildenden inneren Wandung des Elektrolyseurs niedergeschlagen. Um es von ihr leicht abtrennen zu können, wird die Stromrichtung zum Schlusse des Prozesses umgekehrt.

Schilz, Johannesburg, Cyanidverfahren zur Gewinnung von Edelmetallen. Nr. 696274. Die Erze werden mit Baryumsuperoxyd innig gemischt und dann mit Cyankalium extrahiert.

Davis, Dayton, New., Verfahren zur Extraktion von Edelmetallen. Nr. 692634. Die Erze werden feucht mit Chlor behandelt, der Chlorüberschuss mit Luft verjagt und die Chloride mit Cyankaliumlösung extrahiert.

Fitzgerald, San Francisco, Kontinuierlicher Quecksilber-Destillierofen. Nr. 696323.

Scott, Minneapolis. Erzscheider. Nr. 691876 und Nr. 691877.

Rice, Scranton, Pa., Erzscheider. Nr. 694420.

Aumann, Reading, Pa., Schmelzofen. Nr. 692776.

Navegold, Portland, Oreg., Schmelzofen. Nr. 695858.

Davies, Jola, Kans., Verfahren zum Schmelzen von Zink. Nr. 694947. In einem Rohr wird ein Gemisch von Zinkoxyd und einer feuerfesten Substanz durch äussere Feuerung erhitzt und währenddem ein reduzierendes Gas durch das Gemisch geblasen. Die zinkdampfhaltigen Abgase werden kondensiert.

White, Pittsburg, Verbesserungen in der Stahlfabrikation. Nr. 695256.

Andrew, Richmond, und Bellis, London, Verbesserungen in der Stahlfabrikation. Nr. 695264.

Entz, Philadelphia, Akkumulator. Nr. 695710. Konstruktive Neuerung an einem Masseplattenträger.

Bugg, New York, Akkumulator (Nr. 695707) in allseitig verschlossenem Gefäss.

Stone, Jersey City, N. J., Kühl- und Absorptionsapparat für Schwefeltrioxyd. Nr. 695180. In Zickzackform in einem Kühlgefäss angeordnete Kühlrohre, in welchen eine Absorptionsflüssigkeit dem Anhydridstrome entgenläuft.

Sanders, Blackheath, England, Apparat zur galvanischen Herstellung von Compound-Draht. Nr. 696109. Konstruktive Neuerung zur zwangläufigen Durchführung von Draht durch Galvanisiergefässe.

Convers und de Saulles, South Bethlehem, Pa., Herstelung von Zinkstaub. Nr. 695376. Konstruktive Neuerungen an Kühlkammern für Zinkdämpfe.

— Zinkdestillierofen. Nr. 694137. Vertikal übereinander angeordnete Retorten in Verbindung mit ebenso gelagerten Kühlrohren.

de Sales und Gueugnon, Lyon, Akkumulator. Nr. 696496. Trockenakkumulator mit, mit Bleiblech überzogenen Aluminiumträgern.

Kiss, Fort Wayne, Ind., Amalgamator. Nr. 696452.

Pumpelly, Chicago, Zwischenplatte für Sammlerplatten. Nr. 696489. In besonderer Weise perforierte Platten aus säurefestem Material.

Stebbins, Little Rock, Ark., Erzkonzentrator. Nr. 696604 bis 606.

Mc Knight, Philadelphia, Verfahren zur Behandlung von Edelmetallerzen. Nr. 696469. Erze mit einem gewissen Gehalt an Karbonaten werden mit Schwefel und Chlornatrium oder Chlorcalcium gemischt und unter Umrühren erhitzt, bis die, die gröberen Erzpartikeln bedeckenden Karbonate in Sulfide oder Sulfate übergegangen sind. Sodann wird weiter erhitzt, bis die Sulfide in Oxyde übergehen und das Kochsalz zersetzt ist, derart, dass Chlorierung der feineren Erzpartikeln eintritt, während Natriumsulfat gebildet wird. Die sich verflüchtigenden Haloïdsalze der Edelmetalle werden aufgefangen.

Shönberg und Lewy, San Francisco, Elektrischer Wasserkocher. Nr. 696599. Fall- und Steigrohr eines Wasserreservoires mit spiralig aufgewickeltem, elektrisch erhitztem Widerstandsdraht.

Scott, Columbus, Ohio, Amalgamatoren. Nr. 697176 und 697177.

Shuler, Sudbury, Canada, Verfahren zur Verarbeitung von sulfidischen Kupfer-Nickelerzen. Nr. 697370. Sulfidische *Fe*-*Ni*-*Cu*-Erze werden zuerst mit magnetischen Scheidern behandelt, wobei sich ein *Fe*- und *S*-reiches, aber *Ni*-armes Konzentrat und ein Tailing bildet. Zu dem Konzentrat wird eine entsprechende Menge Bessemer-Eisenerz gegeben, so dass es direkt auf Nickelstahl verarbeitet werden kann.

McDonald, Rumford Falls, Me., Elektrolytischer Apparat (Nr. 697157) zur Zerlegung von Chloralkalilösungen mit zwischen perforierten Thonplatten eingeklemmtem Asbestdiaphragma; ohne wesentliche Neuerungen.

Meininghaus, Düsseldorf, Apparat zur Herstellung von Stahl. Nr. 697213. Tiegelofen mit konstruktiven Neuerungen.

McClave, Kirby und Cumbe, Denver, Colo., Magnetischer Erzscheider. Nr. 697351.

Sharpneck, Chicago, Apparat zur Behandlung von Erzen. Nr. 697178. Kombination von Auslauge-, Filtergefäss u. s. w.

Germot, Asnières, und Fiévet, Paris, Verfahren zur Behandlung von Metallsulfiden. Nr. 697138. Durch in Wasser suspendierte Sulfide wird ozonisierte Luft geblasen, wobei sie in Sulfate übergehen.

Frasch, New York, Verfahren zur Darstellung von kaustischem Alkali. Nr. 697465. Eine mit Ammoniak gesättigte Kochsalzlösung wird mit Nickelhydroxyd versetzt. Das Nickelammoniumchlorid wird von der Natronlauge getrennt, in Wasser gelöst, das Ammoniak durch Destillation mit Kalk regeneriert und das Nickelhydroxyd durch Filtration wiedergewonnen.

Rübel, Ludwigsburg, Legierung (Nr. 697544) aus Aluminium mit 4 bis 7% Phosphor.

Conley und Electric Furnace Comp., New York. Elektrischer Ofen. Nr. 697810. Schachtförmiger Ofen mit kugelförmig ausgehöhltem unteren Teile, der durch einen in seiner Mitte erzeugten Lichtbogen geheizt wird, während über ihm an der engen Uebergangsstelle zwischen kugelförmigem Teil und Schacht noch ein zweiter Lichtbogen angeordnet ist.

Lihme, Cleveland, Verfahren zur Darstellung von Lithopone. Nr. 697731. Lösungen von Zinksulfat und Baryumsulfid werden mit Natriumsulfatlösung gemischt. Man erhält so Lithopone beliebiger Zusammensetzung und als Nebenprodukt Natriumhydrosulfid.

Frasch, Hamilton, Canada, Verfahren zur Gewinnung von Metallen durch Elektrolyse. Nr. 697831. Kathodenlauge: Nickelammoniumchlorid mit einem Ueberschuss von Ammoniak. Anoden aus einem Gemenge verschiedener Metalle, bezw. Metalloxyde u. s. w. in Kochsalzlösung. Beide Lösungen werden in dem in dieser Zeitschrift **7**, S. 1022, beschriebenen Apparate des Verfassers unter Zwischenschaltung eines horizontalen Quarzsand-Diaphragmas elektrolysiert. Die an Metallchloriden sich anreichernde Anodenlauge wird kontinuierlich durch frische Kochsalzlösung ersetzt. Die Kathodenlauge wird bis zur Entfernung der letzten Nickelspuren elektrolysiert und die restierende Lösung von reinem Ammoniak zur Bereitung von frischem Nickel-Ammoniumchlorid verwandt.

Merton, Spottiswoode, Victoria, Austr., Erzröstofen. Nr. 697863.

Steinau, Cleveland, Ohio, Verfahren zur Reinigung von zinkhaltigen Erzen. Nr. 797898. Salzsaure, *Fe-*, *Mn-*, *Co-*, *Ni-*, *Cu-*, *Pb-*, *As-*, *Cd-* oder andere Metalle neben Zink enthaltende Lösungen werden zuerst mit Zinkstaub (75% *Zn* und 25% *ZnO*) behandelt. Nach dem Abfiltrieren werden die Eisen- und Mangansalze mit Eisen reduziert und beide Metalle durch Alkali entfernt. *Co* und *Ni* werden dann zum Teil durch Natriumhypochlorit und dann vollständig durch Zinkstaub niedergeschlagen.

NEUE BÜCHER.

Fortschritte der Elektrotechnik. Vierteljährliche Berichte über die neueren Erscheinungen auf dem Gesamtgebiete der angewandten Elektrizitätslehre mit Einschluss des elektrischen Nachrichten- und Signalwesens. Im Auftrage und mit Unterstützung des Elektrotechnischen Vereins, sowie mit Unterstützung zahlreicher elektrotechnischer Firmen unter Mitwirkung von Bombe, Borns, Breisig, Eales, Hartenheim, Maser, Perlewitz, Sprenger, Stade und Stark herausgegeben von Dr. Karl Strecker. XVI. Jahrgang, das Jahr 1902, 1. Heft. Verlag von Springer, Berlin 1902. 245 Seiten.

Wir haben regelmässig Gelegenheit genommen, auf das Erscheinen dieser zuverlässigen und vollständigen Berichte — vollständig auch insbesondere insofern, als nicht nur die Patent- und Original-Litteratur, sondern auch die Referaten-Litteratur weitgehend Berücksichtigung findet — hinzuweisen. Wie stets, so teilt sich der Inhalt auch jetzt in die Hauptkapitel Elektromechanik, Elektrochemie, Elektrisches Nachrichten- und Signalwesen, Messungen und wissenschaftliche Untersuchungen, Erdstrom und atmosphärische Elektrizität mit im ganzen 17 Unterkapiteln. Die „Elektrochemie" enthält die Unterkapitel: Primärelemente, Sekundärelemente, Anwendungen der Elektrochemie (Allgemeines, Galvanoplastik und Galvanostegie, Hüttenkunde, Chemische Industrie). Die „Messungen" sind geteilt in die Unterkapitel: Galvanismus (Theoretisches, Strom- und Spannungsmessungen, Verbrauchsmessung, Widerstandsmessung, Hilfsmittel bei Messungen), Magnetismus, Induktion und Kapazität, Messungen an Lampen, Elektrochemie (Theorie, Elektromotorische Kraft und Polarisation, Elektrolyse, Leitvermögen der Elektrolyte), Physikalische Untersuchungen aus der Elektrizitätslehre. Die elektrochemischen Kapitel sind von Dr. Borns bearbeitet worden. Die Darstellung ist wie immer sachgemäss, und dem Elektriker, der auf dem Gesamtgebiet der Elektrotechnik auf dem Laufenden bleiben möchte, können die Fortschritte nicht genug empfohlen werden. Der Spezialist wird natürlich durch diese Berichte nicht des Zurückgehens auf die Original- oder ausführlichere Referaten-Litteratur enthoben, es ist das auch nicht der Zweck der Sache, aber er findet über alles Verweise auf die leicht zugängliche Litteratur und über das Wichtigste auch eine kurze Inhaltsangabe. H. D.

Fortschritte der Elektrotechnik. Vierteljährliche Berichte über die neueren Erscheinungen auf dem Gesamtgebiete der angewandten Elektrizitätslehre mit Einschluss des elek-

trischen Nachrichten- und Signalwesens. Im Auftrage und mit Unterstützung des Elektrotechnischen Vereins, sowie mit Unterstützung zahlreicher elektrotechnischer Firmen unter Mitwirkung von Bombe, Breisig, Dittenberger, Eales, Maser, Schüler, Sprenger und Stade herausgegeben von Dr. Karl Strecker. XIV. Jahrgang, das Jahr 1900, IV. Heft, mit Register. Verlag von Springer, Berlin 1902, S. 861 bis 1258.

Die Anordnung des Inhaltes ist dieselbe, wie oben bei der Besprechung von Heft I, 1902 angegeben. Die elektrochemischen Abteilungen sind von Ingenieur Schüler bearbeitet. H. D.

Cours d'Électricité theorique et pratique par C. Sarazin, Agrégé des sciences physiques, Docteur en médicine, Professeur à l'école nationale d'arts et métiers d'Angers, Professeur de physique à l'école de médicine et de pharmacie. Zweite verbesserte und vermehrte Auflage. Verlag von E. Bernard & Cie., Paris. 752 Seiten mit 705 Abbildungen. Preis 20 Francs.

Das grosse Werk setzt sich zusammen aus den Teilen: Elektrostatik (8 Kapitel), Magnetismus (4 Kapitel), Elektrischer Strom (10 Kapitel), Elektromagnetismus und Elektrodynamik (7 Kapitel), Induktionsströme (7 Kapitel), Elektrische Messungen (8 Kapitel), Industrielle Gleichstromerzeugung (6 Kapitel), Wechselströme und ihre industrielle Erzeugung (8 Kapitel), Elektrizitätsverteilung (6 Kapitel), Licht (3 Kapitel), Elektrische Energieübertragung (10 Kapitel), Telegraphie (7 Kapitel), Telephonie (2 Kapitel), Elektrothermie (3 Kapitel), Elektrochemie (6 Kapitel: Allgemeines, Galvanoplastik, Metallfällung, Elektrochemische Industrie, Elektrometallurgie auf nassem Wege, Elektrometallurgie auf trockenem Wege).

Wir wollen uns auf die Besprechung des elektrochemischen Teiles beschränken und da das allgemeine Urteil vorausschicken: Herr Sarazin hat seit der ersten Auflage nichts dazugelernt; unsere westlichen Nachbarn wollen nichts lernen, abgesehen von einigen rühmlichen Ausnahmen, zu denen Herr Sarazin eben nicht gehört. Da man nicht annehmen kann, dass die betreffenden Herren es nicht können, so bleibt nichts als die Annahme übrig, dass sie wissenschaftliche Untersuchungen, die aus Deutschland stammen, nicht berücksichtigen wollen. Wir wollen zum Beweis für das eben Gesagte einige Einzelheiten herausgreifen.

S. 93. Es wird die Zersetzungsspannung des Wassers aus der Wärmetönung zu 1,49 berechnet und dies als Beweis für den Satz angesehen: La force électromotrice en volts nécessaire à une décomposition donnée s'obtient en multipliant par 0,0433 la chaleur de combinaison du corps, das heisst als Beweis des Berthelotschen Prinzips. Die kleine Zusammenstellung von Zersetzungsspannungen, die Verfasser diesen Worten folgen lässt, hätte gar nicht besser gewählt werden können, um das Berthelotsche Prinzip ad absurdum zu führen, nämlich:

H_2O	1,49 Volt,
HCl	0,99 „
H_2SO_4	1,16 „
$NaCl$ gel.	4,18 „
$AgCl$	1,27 „
$ZnSO_4$	2,28 „
$CuSO_4$	1,20 „

Dass Verfasser nicht dadurch stutzig geworden ist, dass hiernach das Silber um 0,28 Volt unedler wird als Wasserstoff, während es doch um 0,7 Volt edler ist, ist zu verwundern. — S. 99. Ob es überhaupt sekundäre Metallabscheidungen giebt, ist eine Streitfrage. Nie wird aber wohl jemand ausser dem Verfasser auf den Gedanken verfallen sein, die Kupferabscheidung im Daniell-Element als durch zuvor entwickelten Wasserstoff sekundär abgeschieden anzusehen. — S. 101. Hier wird die Wärmetönung zur Berechnung der E. M. K. von Elementen verwendet und als Beispiel das Daniell-Element benutzt. Hätte Verfasser andere gebräuchliche Elemententypen zu solcher Rechnung verwendet, deren E. M. K. von der Temperatur abhängt, was bekanntlich beim Daniell-Element zufällig sehr wenig der Fall ist, so würde er die Unrichtigkeit seiner Rechnungsweise erkannt haben. — S. 115 ff. Es dürfte nachgerade oft genug darauf hingewiesen sein, dass der Vorgang im Akkumulator reversibel ist, und nicht, wie Verfasser darstellt, in der Bildung von Bleioxyd an beiden Elektroden und der sekundären Einwirkung von Schwefelsäure auf dieses Oxyd unter Sulfatbildung besteht. Verfasser hätte klüger gethan, es hier so zu machen, wie auf S. 277 bei der Beschreibung des Clark-Elementes, nämlich überhaupt nichts über den chemischen Vorgang zu sagen.

Das Kapitel „Elektrochemie" ist sehr kurz, in 28 Seiten, behandelt worden, und enthält ausser wenigen technischen Verfahren, die ohne System ausgewählt sind, algebraische Ausrechnungen und Tabellen über die elektrochemischen Aequivalente, über Ampèrestunden/Gramm, über die Pferdekraftstunden/Gramme (hier wird gefunden, dass 0,00136 PS.-Stunden zur Fällung von 1 g Kupfer aus Kupfersulfat nötig sind, was mit Hilfe des Aequivalentgewichtes und des Berthelotschen Prinzips berechnet ist), Rechnungen über Stromdichte und die zur Fällung nötige Zeit, ausserdem aber nur sehr wenig theoretisch-elektrochemische Erörterungen, und diese meistenteils falsch, z. B.:

S. 715. Hier wird wieder die Zersetzungsspannung fast mit denselben Worten wie auf S. 93 aus den thermochemischen Daten berechnet. — S. 717. Die Tabelle Coulombs/Gramm wäre wohl unnötig gewesen, da kurz vorher eine Tabelle Gramm/Coulombs steht. — S. 718. Die Berechnung der zur Fällung nötigen Energie ist falsch, da die Zersetzungsspannungen aus den Wärmetönungen berechnet sind. — S. 719. Dass aus einer Mischung zunächst das Salz mit kleiner Wärmetönung zersetzt wird, ist falsch, und dass oberhalb 1,49 Volt, der angeblichen Zersetzungsspannung des Wassers, „der Wasserstoff entweicht, welcher fähig ist, das Salz in den metallischen und pulverigen Zustand zu über-

führen", ist eine ebenso gesuchte wie unrichtige Erklärung des schwammförmigen Auftretens der Metalle. — S. 719. Dass beim Kupfervoltameter nur die der Jouleschen Wärme entsprechende Energie aufzuwenden ist, ist falsch; Verfasser lässt die Ueberführung unberücksichtigt, von der übrigens in dem ganzen Buch nicht die Rede ist. Die übrigen 21 Seiten des Kapitels Elektrochemie behandeln industrielle Elektrochemie, bei welcher die Auswahl, die infolge der wortreichen Schreibweise der Verfassers sehr eng sein musste, keine sehr günstige genannt werden kann.

Zusammenfassend lässt sich sagen: So entsprechend auch der elektrotechnische Teil für den Zweck, Laien einen Ueberblick über das ganze Gebiet der Elektrizitätslehre zu geben, sein mag, so verwirrend muss der elektrochemische Teil auf den Anfänger wirken, weil die theoretischen Erörterungen falsch sind, die Darstellungen der Anwendung der Elektrochemie aber Seite für Seite zeigen, dass der Verfasser vielleicht über technische Handgriffe der Verfahren, aber nicht über die Vorgänge bei denselben unterrichtet ist.

H. D.

HOCHSCHUL- UND PERSONAL-NACHRICHTEN.

Aachen. Professor W. Borchers wurde zum Geheimen Regierungsrat ernannt.

Charlottenburg. Geheimrat Professor Dr. Rüdorff ist kurz nach seinem 70. Geburtstag gestorben. — Dem Privatdozenten an der Technischen Hochschule, Geheimrat Dr. jur. Stephan, wurde das Prädikat Professor verliehen.

Darmstadt. Dem Privatdozenten Dr. H. Weller, Vorstand des chemischen Untersuchungsamtes für Nahrungs- und Genussmittel, wurde der Charakter als Professor verliehen.

Göttingen. Professor Tammann aus Dorpat erhielt die neue ordentliche Professur für anorganische Chemie; es wird ein neues Institut hierfür gegründet. — Zu auswärtigen Mitgliedern der Gesellschaft der Wissenschaften wurden unter anderen gewählt und bestätigt der Meteorologe Professor Dr. W. v. Bezold-Berlin, der Botaniker Professor Dr. Pfeffer-Leipzig, der Physiker Professor Dr. Elster-Wolfenbüttel.

Leipzig. Der Geheimrat und o. Professor der Chemie Dr. Joh. Wislicenus ist gestorben.

Stuttgart. Rohland habilitierte sich für anorganische Chemie.

Wien. Professor Dr. E. Storch wurde als o. Professor der Chemie an der tierärztlichen Hochschule bestätigt.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie (früher Deutsche Elektrochemische Gesellschaft).

Am 5. Dezember verschied in Leipzig der Geheime Hofrat

Professor Dr. phil. et med. Johannes Wislicenus,

Professor der Chemie und Direktor des ersten chemischen Universitäts-Laboratoriums in Leipzig. Der Entschlafene gehörte unserer Gesellschaft seit deren Beginn an und war seit der Begründung des Ehrungsrates dessen Mitglied. Als solcher hat er der Gesellschaft seinen bedeutungsvollen Namen und seine Arbeitskraft in stets hilfsbereiter Weise zur Verfügung gestellt

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Landtagsabgeordneten Dr. H. T. Böttinger, Elberfeld, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Bunsen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit, und zwar nach dem Auslande unter Kreuzband, nach dem Inlande ohne solches, wie bei Tageszeitungen. Die Nachlieferung fehlender Nummern ist deshalb im Inlande möglichst bald bei der Bestell-Postanstalt nachzusuchen, ebenso ist diese — wie auch die Geschäftsstelle — von Adressenänderungen zu benachrichtigen. Etwaige weitere Mitteilungen über fehlende Hefte, insbesondere vom Auslande, sind an die Geschäftsstelle zu richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 897. Lachmann, Professor Dr. Arthur, San Francisco, U. S. A., 1752 Pacific Avenue.

„ 898. Wegscheider, Professor Dr. Rud., Wien IX/I, Wasagasse 9.

„ 899. Steger[1]), Dr. Alphonse, Assistent am chem. Univ.-Lab. Amsterdam.

Adressenänderung.

Nr. 599. Pauli, Dr., jetzt: Altona a. E., Holstenstr. 104.

1) In Heft 47 ist bei der Anmeldung irrtümlich Steyer gedruckt.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Herausgegeben

von der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie
(früher Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft)

unter Leitung von

Prof. Dr. R. ABEGG-Breslau.

Verlag von WILHELM KNAPP in Halle a. S.

Nr. 51. 18. Dezember 1902. VIII. Jahrgang.

Die Zeitschrift für Elektrochemie erscheint wöchentlich einmal an jedem Donnerstag im monatlichen Umfang von etwa 8 Bogen. Das Abonnement kostet vierteljährlich Mk. 5,—. Für Mitglieder der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft kostenfrei. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post (Post-Zeitungs-Katalog Nr. 8485), sowie die Verlagsbuchhandlung von Wilhelm Knapp in Halle a. S., Mühlweg 19, entgegen; Inserate werden für die dreigespaltene Petitzeile mit 30 Pfg. berechnet. Bei Wiederholungen tritt Ermässigung ein.

Die Adresse der Redaktion für Manuskripte u. s. w. ist: Professor Dr. R. Abegg, Breslau, Kaiser Wilhelmstrasse 70. Alle **geschäftlichen Zusendungen** werden an Herrn Privatdozent Dr. H. Danneel, Aachen, Theresienstrasse 19, erbeten. Von Originalarbeiten werden, wenn andere Wünsche **auf den Manuskripten** oder **Korrekturbogen** nicht geäussert werden, den Herren Autoren 25 Sonderabdrücke zugestellt.

Inhalt des einundfünfzigsten Heftes.

Namen- und Sach-Register.

(Fortsetzung umseitig.)

Bei der Redaktion eingegangene Abhandlung:

Franz Fischer: Die Messung von Potentialdifferenzen mittels Telephon als Nullinstrument (10. 12.).

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 51. 18. Dezember 1902. VIII. Jahrgang.

ZUR THEORIE DER EINWIRKUNG DER HALOGENE AUF ALKALIEN.

Von *F. Foerster* und *Erich Müller*.

(Aus dem elektrochemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.)

Wirkt freies Halogen auf eine Alkalilösung, so kann man den dabei sich abspielenden bekannten Vorgang dahin auffassen, dass das Halogen Ionen in die Lösung entsendet, während Hydroxylionen unter Verlust ihrer Ladungen verschwinden.

Dieser hier auf Anionen bezügliche Vorgang erscheint so als ein Analogon des bei Kationen in seiner Eigenart längst erkannten, bei welchem ein Metall ein anderes aus seiner Lösung, seinem Ionenzustande verdrängt, indem es selbst in diesen übergeht, z. B.

$$(1) \qquad Zn + Cu^{\cdot\cdot} \rightarrow Cu + Zn^{\cdot\cdot}.$$

Der analoge Vorgang für die Halogene, deren Atom im folgenden mit X bezeichnet sei, wäre dann, da die Halogene als zweiatomige Molekel zur Reaktion gelangen, durch die Gleichung auszudrücken:

$$(2) \qquad \begin{aligned} X_2 + 2\,OH' &\rightarrow 2\,X' + (OH)_2, \\ \text{bezw.} &\rightarrow 2\,X' + H_2O + O \end{aligned}$$

In diesem Sinne reagiert aber, wie man weiss, nur das Fluor. Die anderen Halogene gehen bei der Wechselwirkung mit Hydroxyl, im Sinne von Ostwalds Gesetz vom nächstliegenden Zustande[1]), stets erst eine dem Ausgangssystem näher liegende Zwischenphase durch, bei welcher nur die Hälfte der Halogenmolekel in den Ionenzustand übergeht und das entladene Hydroxyl mit dem anderen Halogenatom zu einer elektrisch neutralen, neuen Verbindung zusammentritt.

$$(3) \qquad X_2 + OH' \rightarrow X' + XOH.$$

In diesem Vorgang, der übrigens bei der Fällung eines Metalls aus seiner Lösung durch ein anderes in dem mehrfach beobachteten Auftreten von Verbindungen des gefällten und des fällenden Metalls[2]) ein gewisses Analogon hat, dürfte das Wesen der Einwirkung von Chlor, Brom und Jod auf Alkalien, d. h. auf Hydroxylionen bestehen.

Erst unter besonderen Bedingungen, zumal unter dem Einfluss von Katalysatoren, wie Platinschwarz oder Kobaltoxyd, vermag der Sauerstoff aus dem ihm in diesem Vorgang durch die Einwirkung der Halogene erteilten Energiezustande auf den des gasförmigen Sauerstoffs herabzugehen.

Die nach Gleichung 3 entstehenden Halogensauerstoffverbindungen sind als starke Oxydationsmittel bekannt, und es ist in ihnen das Hydroxyl in eine Form übergegangen, welche in der gleichen Richtung wie freie Halogene sich elektromotorisch bethätigen kann:

$$(4) \qquad \begin{aligned} X_2 &\rightarrow 2\,X' + 2\oplus \\ XOH &\rightarrow X' + OH' + 2\oplus. \end{aligned}$$

Ein Vorgang im Sinne von Gleichung 3 kann nur dadurch zu stande kommen, dass während der Reaktion die freie Energie des auf der linken Seite der Gleichung stehenden Systems grösser ist als diejenige des Systems auf der rechten Seite, also dadurch, dass das Potential π des Halogens grösser ist als dasjenige (π_1) des bei dem Vorgange in die Verbindung XOH eingeführten Sauerstoffs, dass also $\pi > \pi_1$ ist.

Es ist nun aber

$$(\alpha) \qquad \pi = \frac{RT}{2F} \ln K' \frac{C_{X_2}}{(C_{X'})^2} \quad \text{und}$$

$$(\beta) \qquad \pi_1 = \frac{RT}{2F} \ln K'' \frac{C_{XOH}}{C_{X'} \times C_{OH'}}.$$

Während der Einwirkung des Halogens muss also, wie man sieht, π immer kleiner, π_1 immer grösser werden: der Vorgang wird nun weiter verlaufen, bis $\pi = \pi_1$, also

$$(\gamma) \qquad K' \frac{C_{X_2}}{(C_{X'})^2} = K'' \frac{C_{XOH}}{C_{X'} \times C_{OH'}}$$

ist. In diesem Augenblick muss der Vorgang beendet sein, er führt also zu dem Gleichgewicht

$$(5) \qquad X_2 + OH' \rightleftarrows X' + XOH,$$

für welches das Massenwirkungsgesetz verlangt, dass

$$(\delta) \qquad \frac{C_{X_2} \times C_{OH'}}{C_{X'} \times C_{XOH}} = K_1$$

ist, wo K_1 die Gleichgewichtskonstante bedeutet.

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **22**, 306.

2) Vergl. Mylius und Fromm, Berichte der Deutsch. chem. Ges. **27**, 630.

Diese Formel ist mit der vorausgehenden (γ), wie man sieht, identisch, wenn man $K_1 = \frac{K''}{K'}$ setzt. Diese beiden Konstanten wären die Werte von π_1 und π für die Fälle, dass C_{XOH}, $C_{H'}$ und $C_{OH'}$, bezw. C_{X_2} und $C_{X'}$ je = 1 würden. Man kennt nun aber zur Zeit kaum mit voller Sicherheit die Werte von K' der Potentiale für alle Halogene[1]) und für die Ermittlung von K'' liegen nur die ersten Anfänge vor; mittelbar könnten sie aus den vielleicht zugänglicheren Werten von K_1 gefunden werden, von denen der für Chlor, wie unten noch hervorzuheben ist, schon festgestellt wurde. Man ist vorläufig zumeist darauf angewiesen, durch chemisch-analytische Untersuchungen, zunächst mehr qualitativ festzustellen, ob die von der Theorie angezeigte Umkehrbarkeit und Unvollständigkeit des Vorganges zwischen Halogen und Alkali in praktisch beträchtlichem Umfange sich geltend macht und dadurch für die theoretische Betrachtung dieser Vorgänge stets Berücksichtigung verlangt.

Die Verbindungen von einem Halogen mit einem Hydroxyl besitzen den Charakter von Säuren, unter Umständen sind sie vielleicht auch amphoterer Natur[2]). Treffen sie mit einer gewissen OH'-Konzentration zusammen, so wird aus der Säure durch Neutralisation Salz entstehen:

(6) $$XOH + OH' \rightarrow XO' + H_2O,$$

ein Vorgang, der wie jede Salzbildung schliesslich mit Erreichung des hydrolytischen Gleichgewichtes

(7) $$XOH + OH' \rightleftarrows XO' + H_2O$$

sein Ende findet. Da die unterhalogenigen Säuren nur von geringer Stärke sind, wie man weiss, so wird die Hydrolyse ihrer Salze meist nicht zu vernachlässigen sein.

Der Vorgang bei der Einwirkung einer beliebigen Menge eines Halogens auf irgend eine Menge Alkali führt also dazu, dass sich zwei durch die folgenden Gleichungen wiedergegebene, miteinander verknüpfte Gleichgewichte herausbilden:

(8) $$\begin{aligned} X_2 + OH' &\rightleftarrows X' + XOH \\ XOH + OH' &\rightleftarrows XO' + H_2O. \end{aligned}$$

1) Vergl. Haber, diese Zeitschr. **7**, 1047.

2) Vergl. hierzu Walden, Berichte der Deutschen chem. Ges. **34**, 4201.

Nach Beendigung des Vorganges werden mit bestimmten Konzentrationen der Halogen- und Hydroxylionen ebenfalls bestimmte Konzentrationen von freiem Halogen, unterhalogeniger Säure und ihrem Salz im Gleichgewicht sein. Nur wenn die von Halogen und der unterhalogenigen Säure vorhandenen Konzentrationen zu vernachlässigen sind, gilt die gewöhnlich zur Wiedergabe des bei der Einwirkung von Halogen auf Alkali sich abspielenden Vorganges benutzte Gleichung

(9) $$X_2 + 2\,MOH = XM + XOM + H_2O.$$

Für das durch Gleichung 7 wiedergegebene Gleichgewicht lehrt das Massenwirkungsgesetz, dass

(ε) $$\frac{C_{XOH} \times C_{OH'}}{C_{XO'}} = K_2$$

sein muss, wo K_2 die Gleichgewichtskonstante der Hydrolyse, also das Verhältnis der Dissociationskonstante des Wassers zu derjenigen der Säure XOH ist.

Die Werte von C_{XOH} und $C_{OH'}$, welche in den Formeln δ und ε gemeinsam vorkommen, sind jedesmal die gleichen; man kann daher Formel δ einmal schreiben:

$$\frac{C_{X_2}}{C_{X'}} = K_1 \frac{C_{XOH}}{C_{OH'}}$$

und ferner auch:

$$\frac{C_{X_2}}{C_{X'}} = K_1 K_2 \frac{C_{XO'}}{(C_{OH'})^2} = K_3 \frac{C_{XO'}}{(C_{OH'})^2}.$$

Im Gleichgewicht sind also die Konzentrationen des freien Halogens, seiner Ionen, des Hydroxyls, der unterhalogenigen Säure und ihres Salzes durch die Beziehungen

(ζ) $$\frac{C_{X_2}}{C_{X'}} = K_1 \frac{C_{XOH}}{C_{OH'}} = K_3 \frac{C_{XO'}}{(C_{OH'})^2}$$

miteinander verknüpft.

Die hier zu stande kommenden Gleichgewichte sind nun dadurch gekennzeichnet, dass sie nicht, wie man aus der Formel ζ rein arithmetisch schliessen sollte, bei genügender OH'-Konzentration beliebige Mengen XOH und XO' neben einer bestimmten Menge freien Halogens enthalten können. Das ist dadurch begründet, dass zwischen XOH und XO' ein im allgemeinen praktisch als eindeutig verlaufender Vorgang stattfindet, durch welchen XO' in XO'_3, das Hypohalogenit in das Halogenat, verwandelt

wird. Der Vorgang spielt sich ab im Sinne der Gleichungen:

$$(10)\quad \begin{aligned} 2\,XOH + XO' &= XO'_3 + 2\,X' + 2\,H^{\cdot}, \\ 2\,X' + 2\,H^{\cdot} + 2\,XO' &= 2\,XOH + 2\,X'. \end{aligned}$$

Dass auf einem solchen im wesentlichen die Erzeugung chlorsaurer aus unterchlorigsauren Salzen beruht, haben Foerster und Jorre[1]) nachgewiesen; dass auch die Entstehung brom- und jodsaurer Salze auf analoge Weise erfolgt, ist bereits im Dresdener Laboratorium festgestellt und soll bald mitgeteilt werden[2]).

Die Gleichgewichte nach Gleichung 8 können also nur insofern als solche der Messung zugänglich werden, als die Geschwindigkeit der Vorgänge 10 eine genügend geringe ist, um den Wert C_{XOH} und $C_{XO'}$ für eine bestimmte, messbare Zeit annähernd konstant zu lassen. Um also die Vorgänge bei der Einwirkung von Halogen auf Alkalien möglichst umfassend zu beschreiben, ist ausser der Kenntnis der Konstante K_1 und K_2, bezw. K_3 noch diejenige der Geschwindigkeit der Vorgänge nach den Gleichungen 10 erforderlich, welche, wie es für die Chloratbildung auch schon als thatsächlich nachgewiesen wurde, dem Quadrat der Konzentration der unterhalogenigen Säuren proportional sein muss[3]). Auch hat sich schon ergeben, dass die Geschwindigkeit der Halogenatbildung mit steigendem Atomgewicht der Halogene stark anwächst.

Bestimmt man die hier gekennzeichneten Konstanten, so gewinnt man damit die Möglichkeit, in weitgehendem Maasse die Vorgänge bei der Einwirkung der Halogene auf Alkalien in ihren Einzelheiten zu deuten, bezw. vorauszusagen.

Am besten kann man sich zur Zeit über die Vorgänge bei der Einwirkung von Chlor auf Alkalien unterrichten.

Der Wert von K_1 ergiebt sich hier aus den Untersuchungen von Jakowkin[1]) über das Gleichgewicht, welches sich bei der Einwirkung von Chlor auf Wasser oder wässerige Lösungen von Chloriden zwischen freiem Chlor und unterchloriger Säure einstellt. Indem Jakowkin dieses durch die Gleichung

$$(11)\quad Cl_2 + H_2O \rightleftarrows H^{\cdot} + Cl' + HOCl$$

ausdrückte, bestimmte er die vom Massenwirkungsgesetz für dieses Gleichgewicht geforderte Konstante

$$(\eta)\quad K'_1 = \frac{C_{Cl_2}}{C_{H^{\cdot}} \times C_{Cl'} \times C_{HOCl}}$$

Der Betrag von K'_1 ergiebt sich nach Luther[2]), wenn die Konzentrationen in Molen (Gramm-Molekülen) auf das Liter angegeben werden, bei gewöhnlicher Temperatur zu 2570. Führt man die Gleichung 11 auf die Form der Gleichung 5 zurück:

$$Cl_2 + OH' \rightleftarrows Cl' + HOCl,$$

für welche

$$(\vartheta)\quad \frac{C_{Cl_2} \times C_{OH'}}{C_{Cl'} \times C_{HOCl}} = K_1$$

ist, so ergiebt sich, da $C_{H^{\cdot}} = \frac{0{,}9 \times 10^{-14}}{C_{OH'}}$ ist,

$K_1 = K'_1 \times 0{,}6 \times 10^{-14} = 1{,}5 \times 10^{-11}$.

Die Konstante der Hydrolyse der unterchlorigsauren Salze für

$$(\iota)\quad \frac{C_{HOCl} \times C_{OH'}}{C_{ClO'}} = K_2,$$

ist bisher noch nicht genau ermittelt. Man wird aber — zur ersten Orientierung — wohl nicht allzuweit von der Wirklichkeit abweichen, wenn man der unterchlorigen Säure eine Stärke zwischen der der Kohlensäure und des Schwefelwasserstoffs zuschreibt. Für jene fand Walker[3]) die Dissoziationskonstante 3040×10^{-10}, für diesen 570×10^{-10}. Für Annäherungsrechnungen dürfen wir daher wohl die Dissociationskonstante der unterchlorigen Säuren als von der Grössenordnung 10^{-7} annehmen. Dann erhalten wir, da die Dissociationskonstante des Wassers $0{,}6 \times 10^{-14}$ ist, für

$$K_2 = \frac{0{,}6 \times 10^{-14}}{10^{-7}} = 0{,}6 \times 10^{-7}.$$

1) Zeitschr. f. prakt. Chemie **59**, 53.

2) Ausser dem eben angeführten Prozess der Halogenatbildung, dessen Geschwindigkeit bei gesteigerter OH'-Konzentration der Lösung erheblich abnehmen muss, tritt in stark alkalischer Lösung und in der Hitze noch ein anderer ein, welcher vorläufig nur durch die schon vielfach für die Halogenatbildung angewandte Gleichung $3\,XO' = XO'_3 + 2\,X'$ wiedergegeben werden kann. Für Hypochloritlösungen ist er schon von Gay-Lussac beobachtet (vergl. auch Winteler, Zeitschr. f. angew. Chemie 1902, S. 778), und auch bei Hypobromitlösungen dürfte er nicht auszuschliessen sein.

3) Journ. f. prakt. Chemie **63**, 145 u. ff.

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **29**, 613.

2) Diese Zeitschrift **8**, 601.

3) Zeitschr. f. physik. Chemie **32**, 137.

Die Formel ζ nimmt also für das Gleichgewicht zwischen Chlor und Alkali die Form an:

$$(\chi) \quad \frac{C_{Cl_2}}{C_{Cl'}} = 1{,}5 \times 10^{-11} \frac{C_{HClO}}{C_{OH'}} = 10^{-18} \times \frac{C_{ClO'}}{(C_{OH'})^2}$$

In einer mit Chlor unter Atmosphärendruck gesättigten Normalchloridlösung, welche 0,06 Mol Chlor aufnimmt und deren Dissociationsgrad = 0,78 gesetzt sei, ist $\frac{C_{Cl_2}}{C_{Cl'}} = \frac{0{,}06}{0{,}78}$. Der Wert C_{HOCl} ergiebt sich dann aus Formel η, da hier $C_{H'} = C_{HOCl}$ nach Gleichung 11 ist, zu $0{,}55 \times 10^{-2}$. Daraus folgt nach Formel χ $C_{OH'} = 10^{-12}$ und $C_{ClO'} = 10^{-5}$.

Wollte man nun aber freies Chlor unter Atmosphärendruck bei normaler Cl'-Konzentration etwa mit einer OH'-Konzentration, wie sie im Wasser herrscht, ins Gleichgewicht setzen, so müssten in der Lösung sowohl von $HOCl$ wie von ClO' je etwa 10^3 Mol im Liter vorhanden sein. Eine solche Konzentration ist nicht realisierbar, freies Chlor von Atmosphärendruck kann daher schon mit der OH'-Konzentration des reinen Wassers unter keinen Umständen im Gleichgewicht sein.

Ferner ergiebt sich, dass in einer durch ClO' normalen „neutralen" Hypochloritlösung, in welcher nach Formel ι je $0{,}2 \times 10^{-4}$ Mol freie $HOCl$ und freies Alkali vorhanden sein würden, die Konzentration des freien Chlors $1{,}5 \times 10^{-11}$ mal so hoch wie die der vorhandenen Chlorionen ist. Ist die Lösung in Bezug auf diese normal, so enthält sie die winzige Menge von $1{,}5 \times 10^{-11}$ Mol freien Chlors.

Die Einwirkung äquivalenter Mengen Chlor und Alkali kann daher bei den eben gedachten Konzentrationsverhältnissen als praktisch vollkommen gelten. Eine normale „neutrale" Hypochloritlösung ist auch mit Rücksicht auf ihren geringen Gehalt an unterchloriger Säure bei gewöhnlicher Temperatur recht beständig[1]); da sie aber doch unterchlorige Säure stets enthält, ist sie nicht absolut unveränderlich, sondern geht langsam in Chlorat über.

Bringt man nun Chlor, unterchlorige Säure oder Hypochlorit in irgend eine Lösung, welche OH' und Cl' enthält, so müssen sich stets die Gleichgewichte

$$(12) \quad Cl_2 + OH' \rightleftarrows HOCl + Cl'$$

$$(13) \quad HOCl + OH' \rightleftarrows ClO' + H_2O$$

herstellen, und wenn dabei unterchlorige Säure und Hypochlorit in irgend erheblicher Konzentration auftreten, wirken sie aufeinander und geben Chlorat.

Leitet man z. B. in eine chloridhaltige, neutrale Hypochloritlösung Chlor, so findet es hier immer noch OH' und vermindert dessen Konzentration, indem es nach Gleichung 12 unterchlorige Säure giebt, während auch Hypochlorit infolge der Verminderung der OH'-Konzentration der Lösung zum Teil in seine freie Säure sich verwandelt. Es steigt also jetzt $\frac{C_{HOCl}}{C_{OH'}}$, mithin muss auch nach ζ $\frac{C_{Cl_2}}{C_{Cl'}}$ wachsen, und es werden hierbei immer grössere Mengen freien Chlors in der Lösung verbleiben. Durch das Anwachsen von C_{HOCl} steigt aber auch die Geschwindigkeit der Chloratbildung, und zwar um so mehr, je grösser $C_{ClO'}$ ist. Eine konzentrierte Hypochloritlösung wird daher, sobald sie einen kleinen Chlorüberschuss erhält, weitgehend ihr Hypochlorit in Chlorat verwandeln. Ist aber die Hypochloritlösung verdünnt, so wird durch Chloreinleiten ihr Gehalt an freier, unterchloriger Säure und an Chlor wachsen, während nur verhältnismässig kleine Anteile des neben jenen im Gleichgewicht befindlichen Hypochlorits durch Chloratbildung aus diesem ausscheiden. Alle diese Dinge sind durch die Versuche von Foerster und Jorre gefunden; es braucht daher auf ihre Einzelheiten nicht eingegangen zu werden.

Dagegen blieb bei diesen Arbeiten ein Vorgang noch unaufgeklärt, welcher kürzlich auch

1) Die kürzlich von Gräbe (Berichte d. Deutsch. chem. Ges. **35**, 2753), welcher scheinbar die einschlägigen Arbeiten aus dem Dresdener Laboratorium übersehen hat, gemachte Angabe, dass eine aus äquivalenten Mengen Natronhydrat und Chlor hergestellte verdünnte Natriumhypochloritlösung schon in 24 Stunden nahezu vollkommen in eine Chloratlösung übergegangen sei, widerspricht zahlreichen Beobachtungen von uns (vergl. z. B. auch A. Sieverts, diese Zeitschrift **6**, 374). Gräbe hat jedenfalls eine saure Hypochloritlösung unter den Händen gehabt. Ueber die Alkalität, bezw. Acidität einer Hypochlorit- oder Hypobromitlösung kann man sich leicht nach Foerster und Jorre (Zeitschr. f. anorg. Chemie **23**, 181) mit Hilfe von Wasserstoffsuperoxyd vergewissern.

zu einer Diskussion zwischen v. Tiesenholt[1]) und Foerster Veranlassung gab, nämlich der der Einwirkung von unterchloriger Säure auf Alkalichloride. Aber auch dieser ist nun auf Grund obiger Darlegungen völlig verständlich.

Unterchlorige Säuren und Chlorionen können nicht nebeneinander existieren, ohne sich mit Chlor und OH' nach Gleichung 12 ins Gleichgewicht zu setzen, und bezüglich seines Hinweises hierauf stimmen wir v. Tiesenholt jetzt ausdrücklich bei. Wenn aber OH'-Ionen durch diesen Vorgang auftreten, müssen sie mit unterchloriger Säure wiederum nach Gleichung 13 reagieren und bis zum Eintritt des Gleichgewichtes ClO' liefern. Wird deren Konzentration nun so gross, dass unterchlorige Säure aus ihnen Chlorat erzeugt, indem der Vorgang im Sinne der Gleichungen 10 messbare Geschwindigkeit erlangt, so muss auch Chlorat sich bilden. Der Verlauf der Reaktion wird also sehr wesentlich von den angewandten Konzentrationen der unterchlorigen Säure und des Chlorids abhängen, und dadurch entfallen, wie sich nachweisen lässt, die scheinbaren Widersprüche, in denen die verschiedenen Beobachtungen über diese Erscheinung untereinander bisher standen.

Foerster und Jorre fanden, dass, wenn je 25 ccm 1,63fach molekularer Lösungen von unterchloriger Säure und Chlornatrium aufeinander wirkten, jene sehr bald auf eine geringe Konzentration zurückging, während sie zu etwa je einer Hälfte die ihr äquivalenten Mengen freien Chlors und Chlorats gab.

Anderseits aber beobachteten dieselben, dass, wenn man Chlorwasser, welches 0,078 Mol Chlor auf 1 Liter enthielt, mit einem Aequivalent Natronhydrat auf 1 Mol Chlor versetzte, ein Vorgang $Cl_2 + NaOH = HOCl + NaCl$ so weit vollständig verlief, dass keine nachweisbaren Mengen freien Chlors durch einen Luftstrom aus der Lösung verdrängt werden konnten. Es schien also, dass unter diesen Umständen unterchlorige Säure und Chlornatrium ohne Einwirkung aufeinander waren.

Dem hält nun v. Tiesenholt die Beobachtung entgegen, dass einer Lösung, welche 0,0365 Mol $HOCl$ und 4,27 Mol $NaCl$ im Liter enthielt, und welche unmittelbar nach ihrer Herstellung mit Chlorkohlenstoff ausgeschüttelt wurde, dadurch so viel freies Chlor entzogen wurde, als hätte seine Konzentration in der wässerigen Lösung 0,0108 Mol im Liter betragen. Durch Entstehung dieser Chlormenge müssen ebensoviel Mol von unterchloriger Säure verschwunden und von Natronhydrat aufgetreten sein, welche ihrerseits wieder unterchlorige Säure in Hypochlorit verwandeln mussten. Im Gleichgewicht befinden sich nun 0,0108 Mol Cl_2, 0,0149 Mol $HOCl$ und 0,0108 Mol Hypochlorit, wenn man alles Natron durch den Ueberschuss der unterchlorigen Säure neutralisiert annimmt.

Dass in solcher Verdünnung der unterchlorigen Säure und des Hypochlorits diese bei der von v. Tiesenholt gewählten kurzen Beobachtungszeit nur in sehr geringem Umfange unter Erzeugung von Chlorat aufeinander wirken können, lassen die Untersuchungen über die Geschwindigkeit der Chloratbildung voraussehen. Ist aber die unterchlorige Säure anfangs wesentlich konzentrierter, bezw. die ihr zur Einwirkung gelassene Zeit keine ganz beschränkte, so wird einerseits mehr Chlor und Natronhydrat, bezw. Hypochlorit erzeugt und anderseits dieses in Chlorat verwandelt werden, und das Endergebnis dieser Umsetzungen stellt sich so, als spielte sich ein Vorgang

(14) $NaCl + 6\,HOCl = NaO_3Cl + 3\,Cl_2 + H_2O$

ab, wie er früher angenommen wurde. Von einem solchen Vorgange aber darf man jetzt ganz absehen.

Denken wir uns nun einmal, dass reinem Wasser $HOCl$ und $NaCl$ zu je 0,078 Mol auf das Liter zugesetzt würde, also in Konzentrationen vorhanden wären, wie sie sich herausbilden müssten, wenn bei dem oben zu zweit erwähnten Versuch die Einwirkung von Chlor auf das Alkali eine ganz vollständige gewesen wäre, und untersuchen wir, wie viel freies Chlor mit jenen im Gleichgewicht sein müsste. Aus der zu 10^{-7} angenommenen Dissociationskonstante der unterchlorigen Säure ergiebt sich, dass in solcher Lösung $C_{OH'} = 0{,}6 \times 10^{-8}$ ist, und daraus berechnet sich die damit im Gleichgewicht befindliche Konzentration des freien Chlors nach

$$\frac{C_{Cl_2}}{0{,}078} = 1{,}5 \times 10^{-11} \times \frac{0{,}078}{0{,}6 \times 10^{-8}}$$

zu $1{,}5 \times 10^{-5}$ Mol in 1 Liter. Man hätte daher voraussagen können, dass bei dem fraglichen

1) Journ. f. prakt. Chemie 65, 512.

Versuch die Einwirkung von Chlor auf Alkali praktisch vollständig verlaufen musste.

Nach einer ähnlichen Rechnung ergiebt sich, dass, wenn, wie es bei dem erstgenannten Versuche der Fall war, die Konzentrationen von $HOCl$ und $NaCl$ je 1,63 Mol im Liter betragen und der Dissociationsgrad des Chlornatriums zu 0,7 angenommen wird, diese nur dann keine Wirkung aufeinander auszuüben vermögen, wenn die Lösung unter 1,3 Atmosphären mit Chlor gesättigt ist.

Aehnlich wie in diesen Fällen wird sich unsere Theorie auch bewähren bei Erörterung der Einzelheiten der Chlorkalkbildung. In letzter Zeit sind ja nach dieser Richtung schon mehrfache Versuche unternommen worden[1]), in welche einzugreifen uns fern liegt. Nur sei bemerkt, dass in der den Chlorkalk durchsetzenden Feuchtigkeit die OH'-Konzentration durch die nach den Untersuchungen von Ditz[1]) im Chlorkalk zweifellos anzunehmenden basischen Calciumhypochlorite gegeben ist.

Die Betrachtung der Einwirkung von Brom und Jod auf Alkali unter den oben gegebenen Gesichtspunkten zeigt, wie die hierüber eingeleiteten, bezw. abgeschlossenen Untersuchungen gelehrt haben, dass auch auf diesen Gebieten unsere Betrachtungsweise nützlich ist.

Dresden, im November 1902.

(Eingegangen: 18. November.)

1) Vergl. v. Tiesenholt **63**, 30, und a. a. O. Winteler, Zeitschr. f. angew. Chemie 1902, 773. (Merkwürdigerweise werden in der letzteren Arbeit manche Thatsachen bezüglich der Umwandlung von Hypochlorit in Chlorat wie neu gefunden angeführt, obgleich sie längst durch die Versuche von Foerster und Jorre klargestellt waren. Foerster.)

1) Zeitschr. f. angew. Chemie 1901, 3, 35, 49, 105, und 1902, 749.

LITTERATURÜBERSICHT.

(B. f.) = Besprechung folgt.

Wissenschaftliche Elektrochemie.

Zeitschr. f. anorg. Chemie **33**, Heft 1, 9—24. A. Coehn und M. Glaser. Studien über die Bildung von Metalloxyden. Verff. verfolgten die von Coehn beobachteten Unterschiede von Ni und Co bei der elektrolytischen Fällung. (B. f.)

ib. 25—31. F. W. Skirrow. Ueber Oxydation durch elektrolytisch abgeschiedenes Fluor. (B. f.)

ib. 45—58. F. W. Clarke. Eine thermochemische Konstante. Verf. hat empirisch eine für anorganische Verbindungen gültige Gleichung gefunden, die die Bildungswärmen mehrerer Verbindungen auf eine Zahl zurückführt. Ist K die Verbrennungswärme der Verbindung, a die Anzahl der gebildeten Moleküle CO_2, b die Zahl der Moleküle H_2O, c die Zahl für die Verbrennung gespaltener O_2-Moleküle und n die Anzahl der Atomverkettungen in der zu verbrennenden Substanz, so ist

$$\frac{4K}{12a+6b-c-8n} = \text{Neutralisationswärme (13773 cal).}$$

Treten noch andere Produkte hinzu, ist z. B. h die Anzahl der bei der Verbrennung von Halogenverbindungen entstehende Chlor-Moleküle, so würde die Gleichung heissen

$$\frac{4K}{12a+6b+h-c-8n} = 13773 \text{ cal.}$$

Die Zahl 13773 hat sich durch Rechnung ergeben aus:

11 Kohlenwasserstoffen, Mittel	13873,
19 Halogenverbindungen, Mittel	13796,
4 Cyaniden, Mittel	13688,
10 Aminen, Mittel	13725,
8 Schwefelverbindungen, Mittel	13823,
11 Alkoholen, Mittel	13646,
66 Verbindungen	13773.
Neutralisationswärme	13700.

Der Unterschied liegt also vollkommen innerhalb der Versuchsfehler. An dieses interessante Ergebnis knüpft Verf. Betrachtungen, die in den zwar noch nicht für alle, aber für eine grosse Reihe von Verbindungsklassen bewiesenen Satze auslaufen, dass „in jeder Verbindungsklasse die Bildungswärme der Anzahl der Atomverbindungen im Molekül proportional ist und nicht in Beziehung zu den Massen der verbundenen Atome zu stehen scheint." H. D.

ib. 58—80. J. Locke. Das Problem der Systematisierung der anorganischen Verbindungen. Verf. bespricht die Elektroaffinitätstheorie von Abegg und Bodländer, erkennt allerdings die Bedeutung derselben für gewisse Fälle an, glaubt aber nicht an die Brauchbarkeit für eine Systematisierung der anorganischen Chemie. Er hat versucht, durch Löslichkeitsbestimmungen an komplexen Salzen einige der durch genannte Theorie akut gemachte Fragen zu beantworten, und stellt einige für spezielle Fälle gültige Regeln auf, kommt aber zu dem allgemeinen Schlusse, dass auch das Atomgewicht, also das

periodische System, nicht als Basis für die Klassifikation dienen kann, dass vielmehr keine Fortschritte mehr gemacht werden können, solange das periodische System als Basis benutzt wird. Einen Beweis für diesen Satz findet Verf. z. B. im Ammonium, das im periodischen System keinen Platz finde, und doch den Alkalimetallen sehr ähnlich sei. Dieses Beispiel ist wohl nicht ganz praktisch gewählt. Das Ammonium ist nichts anderes als Wasserstoff, der sich durch Anlagerung des Neutralteiles NH_3 (gemäss der Abegg-Bodländerschen Theorie) verstärkt hat, und die Alkaliähnlichkeit des Ammoniums weist nur darauf hin, dass der Wasserstoff an die Spitze der Alkaliengruppe, also der zweiten Vertikalreihe des periodischen Systems, gestellt werden muss in der Reihenfolge *Cs*, *Rb*, *K*, *Na*, *Li*, *H*; ohne Anlagerung ist er das schwächste der Alkalimetalle. H. D.

ib. 87—96. R. Kremann. Ueberführungsversuche zur Entscheidung der Konstitution von Salzen. (B. f.)

Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **35**, Heft 18, 3929—3932. E. Wedekind. Ueber die Reduktion der Zirkonerde. Vorläufige Mitteilung. Verf. suchte in einem elektrischen Röhrenofen Zirkonerde zu reduzieren, indem er statt Kohle als Reduktionsmittel Bor oder Silicium wählte. Er bekam nicht genauer definierte Bor- (vielleicht ein Zirkoniumborosilicid), resp. Siliciumverbindungen (Zirkoniumsilicid?) des Zirkons. H. D.

Chemische Zeitschrift **2**, Heft 4, 107—109. K. A. Hofmann. Neuere Fortschritte auf dem Gebiete der anorganischen Chemie. Schluss.

ib. 112—114. G. Bodländer. Fortschritte der physikalischen Chemie im II. Vierteljahr 1902. Fortsetzung.

Proc. Roy. Soc. **71**, 42—54. W. R. Bonsfield und T. M. Lowry. Einfluss der Temperatur auf das Leitvermögen elektrolytischer Lösungen. Centralblatt **1902**, II, 1289. (B. f.)

Estr. della Memor. della R. Acad. dell Scienze di Tor. **51**, 267—305, **52**, 213—257; Extr. des Compt. rend. des Scéances de la Soc. de Biol. vom 14. Juni; Estr. ex Policlinico **9** vom 17. Jan. L. Sabbatani. Biologische Wirkungen des Calciums; das Calciumion bei der Koagulation des Blutes. Centralblatt **1902**, II, 1331—1333. Das Calciumion ist für die Koagulation des Blutes unumgänglich notwendig. Alle Einflüsse, die die Konzentration der Calciumionen verringern, schwächen auch die koagulierende Wirkung der Calciumsalze. Besonders kann man aus der Leitfähigkeit von Calciumsalzlösungen Schlüsse auf die Koagulationsfähigkeit solcher Lösungen ziehen. H. D.

Journ. am. chem. Soc. **24**, 1012—1023. O. F. Tower. Konstitution gewisser organischer Salze von Nickel und Kobalt in wässeriger Lösung. Centralblatt **1902**, II, 1358. Leitfähigkeitsmessungen. (B. f.)

Ann. chim. phys. **26**, 366—428. M. J. Thovert. Untersuchungen über die Diffusion. Beiblätter **26**, 929—930.

Dubl. Transact. (2) **7**, 391—402. J. Joly. Einige Experimente und Theorieen über Sentimentation. Beiblätter **26**, 930—931. Das Absetzen suspendierter Pulver wird oft durch Elektrolyte beschleunigt. Manchmal geschieht das Absetzen so, dass eine deutlich markierte Trennungsfläche zwischen klarer Lösung und Suspension bleibt, deren Sinken ein Maass für die Absetzungsgeschwindigkeit ist. Das Entstehen einer scharfen Trennungsfläche ist an einen Minimalwert der Konzentration des zugesetzten Elektrolyten gebunden, der für einwertige positive Kationen etwa fünfmal grösser ist als für zweiwertige. Durch Aufschütteln wird der Niederschlag derart geändert, dass die Trennungsschicht nicht wieder zur Erscheinung zu bringen ist. Verf. knüpfte an die Versuchsmitteilungen theoretische Erklärungsversuche. Das hohe elektrostatische Feld der Ionen treibt die Stoffteilchen, die geringere Dielektrizitätskonstante haben, nach Orten niederer Feldstärke. H. D.

Wien. Ber. **110**, 1307—1332 (1901). Fr. v. Lerch. Ueber die Abhängigkeit der Polarisation von Stromdichte und Temperatur. Beiblätter **26**, 958. (B. f.)

Phil. Mag. (6) **3**, 557—576. J. S. Townsend. Die in Gasen durch ultraviolettes Licht erzeugte Radioaktivität. Beiblätter **26**, 963—964.

ib. 68—79. R. K. Mc Clung und D. Mc Intosh. Absorption von Röntgenstrahlen durch wässerige Lösungen. Beiblätter **26**, 964.

Physik. Zeitschr. **3**, 374—376. Th. Bruger. Wheatstonesche Brücke mit Schleifkontakt und regelbarem Vorschaltwiderstand. Beiblätter **26**, 968.

Zeitschr. f. phys. u. chem. Unt. **15**, 159. Holtz. Eine Neuerung an Platinelektroden. Methode, um Platinbleche vor Verbiegen und Brechen und die Klemmen vor Zerstörung durch Säure zu schützen. H. D.

Proc. Physic. Soc. **18**, 82—84. R. A. Lehfeldt. Ein Voltameter für kleine Ströme. Beiblätter **26**, 970. (B. f.)

Naturw. Rundschau **17**, 549—551. J. Stark. Prinzip der elektrischen Dissociierung in Gasen, Elektrolyten und Metallen. Centralblatt **1902**, II, 1377. (B. f.)

Comptes rendus **135**, Heft 19, 788—790. J. Kunz. Sur la conductibilité des dissolutions aux basses températures. (B. f.)

ib. 794—796. O. Boudouard. Sur les alliages de cuivre et de magnésium. Bei Bestimmung der Schmelzpunkte verschieden zusammengesetzter Legierungen fand Verf. drei Maxima, entsprechend den Verbindungen $CuMg_2$, $CuMg$ und Cu_2Mg.

ib. **135**, Heft 20, 831—832. G. Lippmann. Sur la visée dúne surface de mercure éclairée par un faisceau de lumière horizontal. Die mikro-

metrische Beobachtung einer Quecksilberkuppe bei zerstreutem Licht wird oft dadurch ungenau, dass an seitlichen Stellen der Kuppe häufig Reflexlichter auftreten und zu Täuschungen Anlass geben. Erleuchtet man dagegen das Instrument, z. B. den Kapillarelektromotor, durch einen horizontalen Lichtstrahl, geliefert durch eine Lichtquelle, die ungefähr in der Verlängerung des Fernrohres steht, so erscheint die Quecksilberkuppe schwarz gegen den hellen Hintergrund, und man kann die Stellung der Quecksilberkuppe auf nahezu $^1/_{200}$ mm genau ablesen. H. D.

ib. 854—857. A. Brochet und C. L. Barillet. Sur les électrodes bipolaires. (B. f.)

ib. 874—876. A. Poëy. L'électrolyse des sels métalliques séjournant dans les tissus. (B. f.)

Rev. génér. de chim. pure et appl. **5**, Heft 21, 379—384. H. Muraour und L. Löbel. L'institut de chimie appliquée de l'université de Paris. Beschreibung des Instituts mit Abbildungen und den Porträts des Direktors Moissan und des zweiten Direktors Chabrié.

L'Electricien **23**, Heft 621, 327—328. A. Gradenwitz. Sur la conduction électrique dans les filaments des lampes Nernst. Referat über die Arbeit von Bose in den Annalen der Physik.

The Journ. of physic. Chemistry **6**, Heft 8, 554—600. H. E. Patten. Influence of the Solvent on Electrolytic Conduction. (B. f.)

Journ. Am. Chem. Soc. **24**, Heft 11, 1073—1076. E. F. Smith. Observations on the Electrolytic Precipitation of Zinc and of Copper. (B. f.)

Engin. and Mining Journ. **74**, Heft 20, 644. E. Walker. The Electrochemical Laboratory at Owens College, Manchester. Kurze Laboratoriumsbeschreibung mit Abbildung des dort aufgestellten Moissanschen Ofens.

ib. 642. The metric System in Germany. Die Zeitschrift mokiert sich mit Recht darüber, dass bei uns 30 Jahre nach der Durchführung des dekadischen Gewichtssystems immer noch ein heilloses Durcheinander zwischen 100 Pfund- und 100 kg-Centnern ist.

Electrical Rev. **41**, Nr. 21, 699—700. H. V. Ridout. The Size of Atome. (B. f.)

Electric. World and Eng. **40**, N. 20, 775—777. S. N. Taylor. The measurement of Bodies smaller than Atoms. (B. f.)

ib. 777—778. A. L. Marsh. Terminology of Primary and Storage Battery Electrodes.

ib. 782—783. C. L. Saunders. Cleveland as a Center in Electrochemical Development.

Technische Elektrochemie.

Chemische Industrie **35**, Heft 23, 555—560. V. Hölbing. Bericht über Fortschritte in der Fabrikation und Anwendung von Bleichmaterialien. Kurze Zusammenstellung und Besprechung der Patente etc. auf diesem Gebiete. Fortsetzung angekündigt.

Chemische Zeitschrift **2**, Heft 4, 114—116. E. F. Dürre. Bemerkungen über die neuere Metallurgie des Nickels und ihre Entwicklung unter Berücksichtigung moderner Standpunkte und Erfahrungen. Fortsetzung angekündigt.

Éclairage électrique **33**, Heft 46, 228—231. J. Reyval. La fabrication électrothermique de l'acier par le procédé Harmet. Beschreibung, Abbildungen und Kostenrechnung.

Electroch. Industry **1**, Heft 3, 85—88. J. W. Richards. Electrochemistry at Sault Sainte Marie.

ib. 88—89. A. L. Marsh. The Thallium Storage Cell. (B. f.)

Electrical Review **41**, Nr. 20, 673—675. A Study of the Nernst Lamp.

The Electrician **50**, Nr. 6, 219—220. J. B. C. Reishaw. The present Position of the Electrolytic Alkaly Industry. Fortsetzung angekündigt.

ib. 233—234. F. J. Fay. Electric Storage Battery Locomotives. Nach dem Elektrical World.

Engineer. and Min.-Journ. **74**, Heft 21, 679—680. E. Walker. The Manufaktur of hypochlorite of soda. Einige Einzelheiten aus dem Prozess von Atkins.

Eingelaufene Bücher und Monographieen (B. f.).

Elektrotechnisches Praktikum, für Ingenieure und Studierende, von Dr. F. Niethammer, o. Prof. der techn. Hochschule zu Brünn. Verlag von Enke, Stuttgart. Preis 9 Mk. geheftet.

Sammlung Göschen, Nr. 155: Das Fernsprechwesen, von Dr. Ludw. Rellstabb. Göschensche Verlagsbuchhandlung, Leipzig. Preis 80 Pfg.

Taschenbuch für Monteure elektrischer Beleuchtungsanlagen, unter Mitwirkung von O. Görling und Dr. Michalke bearbeitet und herausgegeben von S. Freiherr von Gaisberg. 25. Auflage. Preis 2,50 Mk.

Chemisch-technische Bibliothek, Band 263: Isoliermaterialien und Wärme-(Kälte-)Schutzmassen, von E. Feltone. Hartlebens Verlag, Wien, Pest, Leipzig. Preis 4,50 Mk.

Chemisch techn. Bibliothek, Band 262: Das Studium der Chemie, nebst einem Anhange, enthaltend die Prüfungsordnungen und das Hochschulverzeichnis von Deutschland, Schweiz und Oesterreich, von A. Loepper. Hartlebens Verlag, Wien, Pest, Leipzig. Preis 1,50 Mk.

Probeheft von Meyers Grosses Konversationslexikon. 6. Auflage. Verlag des Bibliographischen Instituts, 1902.

Vier Probehefte der Zeitschrift Association amicale des Ingénieurs-Electriciens. Office de renseignements techniques. Exposé-sommaire des Revues ou articles

rédigés en langue française et étrangères, et des brevets pris dans differents pays sur l'électricité et les questions qui s'y rattachent, Bibliographie. Paris, Rue St. Lazare 11. Jährlich 10 Frcs.

Die radioaktiven Stoffe nach dem gegenwärtigen Stande der wissenschaftlichen Erkenntnis, von K. Hofmann. Verlag von J. A. Barth, Leipzig 1903. Preis 1,60 Mk.

Jahrbuch der Elektrochemie. Berichte über das Jahr 1901. Unter Mitwirkung von Askenasy, Borchers, Elbs, Harms, v. Kügelgen, Mugdan herausgegeben von H. Danneel. VIII. Jahrgang. Verlag von Wilhelm Knapp, Halle a. S.

Transactions of the American Electrochemical Society II. Philadelphia 1902. Preis geb. 3 Doll.

Elektro-Metallurgie, von W. Borchers. 3. Aufl. I. Abteilung. Verlag von S. Hirzel, Leipzig 1902.

Die Elemente der chemischen Kinetik, mit besonderer Berücksichtigung der Katalyse und der Fermentwirkung, von G. Bredig. Aus: Ergebnisse der Physiologie. Verlag von J. F. Bergmann, Wiesbaden 1902.

PATENTNACHRICHTEN

für die elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Patentanmeldungen.

(Text und Abbildungen dieser Anmeldungen können im Patentamte eingesehen werden. Bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Datum der Auslage ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig. Auszüge aus diesen Anmeldungen können von den Abonnenten dieser Zeitschrift durch Vermittlung der Verlagsbuchhandlung bezogen werden.)

Ausgelegt am 27. November 1902:

Les petits fils de Fois de Wendel et Cie., Hayingen Lothr., Verfahren zur Verhinderung des Eindringens von Schlacke in Stahl- und Flusseisenblöcke. W. 18432 vom 26. 11. 01. Kl. 18b.

Hewitt, New York, Elektrische Lampe mit leitender Gas- oder Dampfsäule. H. 25694 vom 25. 6. 00. Kl. 21f.

Auer von Welsbach, Wien, Verfahren zur Herstellung eines Osmiumleuchtfadens. Zus. z. Anm. W. 13630. W. 14448 vom 23. 9. 98. Kl. 21f.

Carmichael, Broken Hill, Austr., Verfahren zur Entschwefelung von Erzen und schwefelhaltigen Hüttenerzeugnissen. C. 10134 vom 5. 9. 01. Kl. 40a.

Elektro-Metallurgie, G. m. b. H. Berlin, Verfahren zur Herstellung eines zinnfarbigen Ueberzuges auf Gegenständen aus Zink, Blei und dergl. oder Legierungen solcher Metalle. E. 8222 vom 26. 2. 02. Kl. 48a.

Am 1. Dezember 1902:

Gröndal, Pitkäranta, Finnland, Magnetischer Erzscheider mit einer Haube, welche um einen nur nach einer Seite hin wirksamen Magnetkern rotiert. G. 14174 vom 30. 1. 00. Kl. 1b.

Niedenführ, Berlin, Einrichtung zur Einwirkung von Stickstoffoxyden auf schweflige Säure. N. 6111 vom 26. 3. 02. Kl. 12i.

Solvay & Cie., Brüssel, Verfahren zur Herstellung von Block-Krystallsoda. S. 15867 vom 3. 1. 02. Kl. 12l.

Berger, Biebrich a. Rh., Verfahren zur Herstellung von Leuchtstoffen. L. 16336 vom 21. 1. 02. Kl. 23d.

Plews, London, Verfahren zur Darstellung von Antimonoxyd unmittelbar aus dem Roherz durch Sublimation. P. 13360 vom 12. 2. 02. Kl. 40a.

Pösch, Rézbánya, Ung., Ununterbrochen arbeitender Schmelztiegelofen für leichtschmelzige Metalle. P. 13372 vom 8. 7. 01. Kl. 40a.

Zeiszig, Darmstadt, Apparat zum Messen des Druckes oder spezifischen Gewichtes von Gasen und Dämpfen, bei welchem der Druck zweier Gassäulen verglichen wird. Z. 3560 vom 28. 4. 02. Kl. 42l.

Langbein & Co., Leipzig-Sellerhausen, Verfahren zur Vorbereitung von Metallgegenständen für die galvanoplastische Wiedergabe in heissen Elektrolyten. L. 17172 vom 1. 9. 02. Kl. 48a.

Gresly, Liesberg, Schweiz, Verfahren zur Herstellung von Cement. G. 17349 vom 4. 9. 02. Kl. 80b.

Patenterteilungen.

Erteilt am 1. Dezember 1902:

Heinemann, Bochum, Verfahren zur Gewinnung der Nebenprodukte aus Koksofengasen. Nr. 138250 vom 26. 11. 99. Kl. 10a.

Hencke, Berlin, Apparat zur mechanischen Absonderung von festen Stoffen aus Wasser. Zus. zu Pat. 85043. Nr. 138322 und 138323 vom 11. 3. 02. Kl. 12d.

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zum Haltbarmachen von festen Hydrosulfiten. Nr. 138315 vom 20. 10. 00. Kl. 12i.

Behrend, Frankfurt a. M., Doppelwandiges Schutzgehäuse aus nichtleitendem Stoff für Sammlerelektroden. Nr. 138328 vom 17. 1. 02. Kl. 21b.

Zsigmondy, Jena, Verfahren zur Herstellung von massivem Goldrubinglas aus barythaltigen Glassätzen. Nr. 138281 vom 4. 3. 02. Kl. 32b.

Siemens & Halske, A.-G., Berlin, Verfahren der trockenen Sulfatisierung von Erzen, welche die Schwermetalle Eisen, Nickel, Kupfer, Silber als Schwefel- und Arsenverbindungen, die Leichtmetalle, Magnesium, Aluminium und Alkalimetalle in oxydischen, kieselsauren oder kohlensauren Verbindungen enthalten. Zus. zu Pat. 130298. Nr. 138261 vom 28. 1. 02. Kl. 40a.

Oberschulte, Niedereving, Verfahren zur Herstellung künstlicher Steine aus Hochofenschlacke ohne Kalk- oder Cementzusatz. Nr. 138312 vom 22. 11. 01. Kl. 80b.

Passburg, Berlin, Vakuumtrockenapparat zur Trocknung pastöser oder ähnlicher, zähbreiiger Stoffe. Nr. 138132 vom 21. 8. 00. Kl. 82a.

Vereinigte Staaten von Nordamerika.

Patenterteilungen. 1902. (Fortsetzung.)

(Vergl. diese Zeitschrift **8**, S. 916.)

Meygret, Paris, Akkumulatorenplatte (Nr. 698039), hergestellt durch Umgiessen stabförmiger Massestücke mit Blei in geeigneten Formen.

Vis, Schweizerhalle, Verfahren zur Reinigung von Salzsoole (Nr. 698341) von Gips. Sie wird mit gebranntem Kalk, Glaubersalz und Ammoniumsulfat versetzt und Kohlensäure durchgepresst. Nach dem Filtrieren wird die Lösung eingeengt, das auskrystallisierende Kochsalz ausgesoggt, die ammoniumsulfat-

haltige Mutterlauge zu einer neuen Menge frischer Soole hinzugegeben u. s. f.

Fuhrmann, Berlin, Verfahren zur Darstellung einer an Magnesiumperoxyd reichen Masse. Nr. 698399. Zu der Lösung eines Magnesiumsalzes in Wasser wird eine Lösung des entsprechenden Ammoniumsalzes und von Natriumsuperoxyd gegeben. Nach Zugabe von Alkohol wird der Niederschlag abfiltriert, bei niedriger Temperatur getrocknet, mit Wasser ausgewaschen, rasch getrocknet und pulverisiert.

McPhee, Dunedin, New Zealand, Magnetischer Erzscheider. Nr. 698311.

Kendall, New York, Verfahren zur Gewinnung von Metallen (Nr. 698292) aus verdünnten Cyanidlösungen. Sie fliessen über als Kathode dienende Kohlestücke von grosser Oberfläche. Diaphragma. Anode: Kohle in Alkalihydratlösung, die das anodisch abgeschiedene CN' aufnimmt. Um die Metalle von der Kathode abzulösen, werden die Kathodenkohlen in einem frischen, konzentrierten Cyanbad als Anoden benutzt und die gelösten Metalle auf einer Metallkathode niedergeschlagen.

Kimball, Port Huron, Mich., Erzkonzentrator. Nr. 698293.

Quinan, Pinole, Cal., Apparat zur Darstellung konzentrierter Schwefelsäure. Nr. 699011. Auf terrassenförmig untereinander angeordneten Pfannen wird Kammersäure durch das heisse, dem Pyritofen entströmende SO_2-Luftgemisch nach dem Gegenstromprinzip konzentriert.

Hart und General Chemical Comp., New York, Verfahren zur Darstellung von Salzsäure. Nr. 698704. Systematische Erhitzung eines Gemisches von Kochsalz und Natriumpyrosulfat im Wasserdampfstrome.

Darling und Harrison Bros. & Co., Philadelphia, Darstellung von Cyaniden. Nr. 698462 bis 464. Alkalimetalloxyd wird mit Kohle im Stickstoffstrom, das Produkt mit Alkalimetall im Ammoniakstrom oder mit Alkaliamid erhitzt, wobei auch die aus der ersten Operation überschüssig gebliebene Kohle zur Cyanidbildung verbraucht wird.

Polmetheer, Whitehall, Mont., Verfahren zur Gewinnung von Kupfer aus kupferhaltigen Lösungen (Nr. 699009) durch Zusatz von Schwefelcalcium und Kalk.

Lühne, Aachen, Apparat und elektrischer Ofen zur Fabrikation von Glas. Nr. 698980 u. 981. Vergl. diese Zeitschrift **7**, S. 810.

Voelker, Köln, Verfahren zur (elektrischen) Fabrikation von Glas. Nr. 698766. Vergl. diese Zeitschrift **7**, S. 810.

Hunt, San Francisco, Extraktion von Metallen aus Erzen und dergl. (Nr. 699108) durch Waschen des Erzes mit einer, ein Oxydationsmittel enthaltenden ammoniakalischen Cyanidlösung.

Rudolphs und Landin, Stockholm, Verfahren zur Extraktion von Metallen aus ihren oxydischen Erzen. Nr. 698739. Man formt aus dem Erz, Kohle, Teer und einer organischen Stickstoffverbindung Briketts, welche auch bei hoher Temperatur ihre Form beibehalten, presst die Mischung und erhitzt sie auf 300 bis 500° C.

Walker, Milwaukee, Wis., Verfahren zur Verhütung der Oxydation geschmolzener Metalle (Nr. 698769) durch Ueberleiten der Verbrennungsgase des Schmelzfeuers über die Oberfläche des in Tiegeln geschmolzenen Metalles.

Quintaine, Argenteuil, Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Zinn. Nr. 699012. Weissblechabfälle werden als Anoden in einem Bade aus Zinnnitrat, Chlorammonium und Chlorzinn entzinnt.

Murmann, Wien, Aluminiumlegierung. Nr. 699216. 100 Teile *Al*, 3 bis 16 Teile *Cu*, 12 bis 2 Teile *Zn*. Der Zinkgehalt soll vorteilhaft doppelt so gross als der Kupfergehalt sein.

McKelvey, Louisville, Ky., Amalgamator. Nr. 699550.

Chamberlain und Gould Storage Battery, Depew, N. Y., Verfahren zur Formation von Akkumulatorenplatten (Nr. 699492), und zur Reinigung von Schwammbleiplatten. Nr. 699493. In einer die Formation begünstigenden Lösung werden die Platten zuerst als Anoden, dann als Kathoden behandelt, letztere entfernt durch frische, als Anoden zu behandelnde ersetzt u. s. f.

Irvine, Hornsey, Engl., Extraktion von Kupfer nach der nassen Methode (Nr. 699326) mit einer Kochsalzlösung, welche auf 4 Teile Kochsalz 1 Teil Schwefelsäure enthält.

Carr, East St. Louis, Elektrischer Verbrennungsofen. Nr. 699146. Ein Verbrennungsrohr ist mit zwei elektrisch geheizten Widerstandsspiralen umwunden, von denen die eine die beiden äusseren, die andere das mittlere Drittel des Rohres heizt.

Reed, Philadelphia, Verfahren zur Behandlung von Salzlösungen. Nr. 699414. Hintereinandergeschaltete Elektrolyseure (*e*) und Amalgamzersetzungszellen (*a*) nach dem Quecksilberverfahren, wobei die Zahl der (*a*) geringer ist, als die der (*e*) ist.

— Elektrolytischer Apparat. Nr. 699415. Beschreibung der Schöpfvorrichtung, welche gestattet, das Amalgam aus (*e*) nach (*a*) und umgekehrt zu schöpfen, ohne dass dabei ein elektrischer Kontakt zwischen dem Quecksilber in (*e*) und (*a*) auftritt. (Vergl. das vorhergehende Patent.)

Blackmoore, Mount Vernon, N. Y., Verfahren zur Reduktion von Metallen und zur Darstellung von Legierungen. Nr. 699282. Aluminiumoxyfluorid wird in einem indifferenten Salzbade geschmolzen und mit Calciumcarbid zu Aluminium reduziert. Vergl. Jahrbuch der Elektrochemie **8**, S. 464 u. 520.

Dorr und Spang, Boston, Verfahren und Apparat zur Behandlung von Erzen. Nr. 699456 u. 457. Kombinierter Röst-, Reduktions- und Schmelzofen.

Redding, Boston, Akkumulator. Nr. 699413. Aus mit aktiver Masse überzogenenen, perforierten Bleistreifen zusammengesetzte, durch Rahmen zusammengehaltene Elektrode.

Richards und Gould Storage Battery, New York, Maschine zur Herstellung von Akkumulatorengittern. Nr. 699814.

de Chalmot und Wilson Aluminium Comp., New York, Elektrischer Ofen. Nr. 699654. Kastenförmiger Ofen auf Rädergestell mit durch Wasserkammern gekühltem Deckel. Im Deckel Stopfbüchsen aus Blattmetall zur Einführung der Elektroden.

Burt, Chicago, Elektrischer Widerstands-Heizapparat. Nr. 699651.

Roepper und Scholl, Philadelphia, Apparat zur Elektrolyse geschmolzener Salze. Nr. 699851. Kombination eines Reverberierofens mit einem elektrolytischen Apparat.

Atkins, London, Elektrolytischer Apparat zur Darstellung von Chlor. Nr. 699907. Vergl. Jahrbuch für Elektrochemie **8**, S. 490.

Long, Chicago, Elektrolytischer Apparat (Nr. 699964) zur Elektrolyse von Salzlösungen mit

unterem Kathoden- und oberem Anodenraume und zwischen beiden befindlichem Diaphragma.

Edison, Llevellyn Park, Akkumulator. Nr. 700136 u. 137. Eisenhammerschlag mit Graphit, Natronlauge, Nickeloxyd, und konstruktive Neuerungen an den taschenförmigen Elektroden.

Lester, Mapleton, N. D., Goldscheidemaschine. Nr. 699885.

Hunter, Philadelphia, Metallurgischer Ofen (Nr. 699559) zur Behandlung von Erzen mit reduzierenden Gasen.

Davis, Denver, Colo., Erzröstofen. Nr. 700135. Erzröst- und Fortschaufelofen für kontinuierlichen Betrieb.

Scott, San José, Cal., Quecksilberofen (Nr. 699822) mit konischen, übereinander angebrachten Hüten und Ringen, über welche das Erz langsam herabrieselt, während die Quecksilberdämpfe durch Rauchkanäle abgeführt werden.

Cogswell und Hartford Akkumulator Comp., Hartford, Conn., Akkumulator. Nr. 699658. Cylindrische, aus (übereinander auf einem Kern aufgereihten) Bleiringen bestehende Elektrode mit zwischen den Ringen liegender, aktiver Masse.

Krauss und von Bernek, Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäure und Anhydrid. Nr. 700512. Die Darstellung von Schwefelsäure, Anhydrid und die Verbrennung des in den Pyritabbränden noch enthaltenen unoxydierten Schwefels lässt sich so vereinigen, dass man die Gase aus den Pyritöfen bei niedriger Temperatur über eisensulfathaltige Pyritabbrände leitet. Die dabei aufgenommene SO_3 lässt sich bei höherer Temperatur als SO_3 austreiben.

Sebillot, Paris, Apparat zur Darstellung von Schwefelsäure. Nr. 700249. Vertikaler Turm, in dessen oberstem Teil ein SO_2-Luft-Wasserdampfgemisch eingeblasen und durch Platinschwamm hindurchgesaugt wird, welcher auf Siebböden im Turm ausgebreitet ist.

Rossi, New York, und Mac Naughton, Tahawas, N. Y., Verfahren zur Darstellung von Kupfer-Titan-Legierungen. Nr. 700244. Eine *Al-Cu*-Legierung wird mit Titansäure bis zur Reduktion dieser durch das *Al* erhitzt.

Scott, Columbus, Ohio, Amalgamator. Nr. 700379.

Hubert, New York, Primärbatterie (Nr. 700497) mit konstruktiven Neuerungen.

GESCHÄFTLICHE MITTEILUNGEN.

Vampyre der Industrie lautet eine Kampfschrift von dem bekannten Elektrochemiker C. Luckow gegen das Bankhaus Sal. Oppenheim jr. & Co., welches seiner Zeit durch Kauf und Abmachungen das Luckowsche Bleiweissverfahren erstanden hat. Die Schrift ist, wie eine zweite Ueberschrift sagt, „im Interesse der Allgemeinheit“ veröffentlicht worden und soll „besonders Erfindern, welche auf Verwertung ihrer Erfindungen durch Kapitalisten angewiesen sind, als Warnung dienen.“

Ein Bezirksverein des Verbandes der elektrotechnischen Installationsfirmen in Deutschland hat sich kürzlich in Halle a. S. gebildet; der Vorstand besteht aus den Herren Ingenieuren R. Lindner, Vorsitzender, H. Herzfeld und K. Rast.

Die Elektrische Licht- und Kraftanlagen-A.-G., Berlin, sandte uns den Geschäftsbericht über das fünfte Geschäftsjahr (1. Oktober 1901 bis 30. September 1902). Die Aktiengesellschaft konnte wegen der schlechten Geschäftszeiten nur 3% Dividende verteilen, der Vorstand hofft aber aus der guten Stellung der Gesellschaft — keine notleidenden Objekte, reichliche Barmittel — Nutzen zu ziehen, wenn die allgemeine Lage wieder erfreulicher wird.

Die Elektrizitäts-A.-G. vorm. W. Lahmeyer & Co. sandte uns Nr. 4 ihrer regelmässig erscheinenden Geschäftlichen Mitteilungen, betreffend Mess-Schaltung für Hochspannungs-Anlagen (D. R.-P. Nr. 106157).

Die Buchhandlung L. Fritsch in München sandte uns ihren Polytechnischen Katalog, eine Auswahl empfehlenswerter Bücher. Preis des Kataloges 0,50 Mk.

Die Nernstlampe 1902. Die Allgemeine Elektricitäts-Gesellschaft Berlin sandte uns eine Tabelle, die die Kosten der Nernstlampe mit denjenigen der Glühlampen vergleicht. Bei doppelter Lebensdauer der Glühlampe würde die Nernstlampe bei 16 Kerzen (Betriebsspannung 115 Volt) um 33%, bei 160 Kerzen (Betriebsspannung 240 Volt) um 58% billiger sein als die Glühlampen (Stromkosten 55 Pf. pro Kilowattstunde), Preis der Nernstlampe 1 Mk. bis 1,75 Mk., der Glühlampe 0,50 Mk.

NEUE BÜCHER.

Mercks Index, 2. Auflage, abgeschlossen Ende Juli 1902. Selbstverlag der Firma Merck, Darmstadt. 374 Seiten.

Das Werk besteht aus einer Aufzählung der Chemikalien, der anorganischen und organischen, mit Ausnahme der ganz selten gebrauchten, mit einer kurzen Erklärung dazu. Die Erklärung bezieht sich auf die Zusammensetzung, die Darstellung, soweit sie für die Reinheit oder den Verwendungszweck in Betracht kommt, die Verwendung, besonders für medizinische Zwecke, dazu Maximaldosen, Normalgehalt der gebräuchlichen Medikamente u. s. w., ferner die wichtigsten physikalischen und chemischen Eigenschaften. Für die nächste Auflage möchte Referent vorschlagen, nicht mehr die Apothekernamen als Hauptnamen zu behandeln, und die wissenschaftlichen Namen mit einem „vide da und da“ zu versehen, sondern umgekehrt. Denn die wissenschaftlichen Namen, wie Schwefelkohlenstoff, Antimontrichlorid, Quecksilbersulfat u. s. w., sind heutzutage jedem ohne weiteres verständlich, während die doch wohl nur aus Pedanterie in der Heilkunde beibehaltenen

Namen Alkohol sulfuris, Stibium chloratum, Hydrargerum sulfuricum u. s. w. nur in beschränktem Kreise gebräuchlich sind. — Aber auch in vorliegender Anordnung wird der Index nicht nur Medizinern und Apothekern, sondern auch Chemikern oft von grossem Nutzen sein. H. D.

Jahrbuch für Acetylen und Carbid. Berichte über die wissenschaftlichen und technischen Fortschritte. Im Auftrage des Deutschen Acetylenvereins herausgegeben von Dr. M. Altschul, Dr. Karl Scheel, Prof. Dr. J. H. Vogel in Berlin. Band III, Jahrgang 1901. Verlag von Marhold, Halle a. S. 1902. 244 Seiten. Preis 10 Mk.

Die Stärke des diesjährigen Bandes weist auf eine ausserordentliche Thätigkeit auf dem Gebiete der Carbidindustrie hin, trotz des starken wirtschaftlichen Niederganges der Industrie überhaupt und der Carbidindustrie im besonderen, oder vielleicht nicht trotz, sondern wegen dieses Niederganges, wie die Verfasser glauben, insofern die vermehrten Bestrebungen zur Verbilligung der Produktion und zur Vervollkommnung der Technik ein ausserordentliches Anwachsen der Litteratur hervorgerufen haben. Die Anordnung des Stoffes ist dieselbe geblieben: 1. Carbid, 2. Acetylen, 3. Verschiedenes (Explosionen, Ausstellungen, Preise u. s. w.), 4. Acetylen- und Carbidlitteratur, 5. deutsche Patente. Das Kapitel Carbid (Darstellungsmethode, chemische Eigenschaften, Oefen, Imprägnieren und Formen, Elektroden, Anlagen, Anwendungen des Carbides) und, soweit Ref. das beurteilen kann, auch das Kapitel Acetylen, ist sachgemäss und vollständig bearbeitet worden. Ueber die Bedeutung des Jahrbuches für die Carbidinteressenten kann Ref. sich Bemerkungen sparen, sie ergiebt sich von selbst. H. D.

HOCHSCHUL- UND PERSONAL-NACHRICHTEN.

Bonn. Als Nachfolger des in den Ruhestand tretenden a. o. Professors der theoretischen Physik Lorberg wurde Privatdozent Dr. W. Kaufmann aus Göttingen berufen.

Budapest. An der tierärztlichen Hochschule hat sich Dr. Rhorer mit einer Probevorlesung über „die Rolle der physikalischen Chemie in der Medizin" habilitiert.

Charlottenburg. Geheimrat Professor Riedler wurde von der Deutschen Technischen Hochschule zum Ehrendoktor ernannt.

Darmstadt. Die Lehrbefugnis des Privatdozenten Dr. Vaubel ist von der theoretischen auf die gesamte Chemie erweitert worden.

Greifswald. Dr. O. Berg hat sich für Physik habilitiert.

Jena. Der neue Lehrstuhl für Pharmazie und Nahrungsmittelchemie wurde Privatdozent Dr. Matthes übertragen.

Leipzig. Die Fortführung der Vorlesung des verstorbenen Geheimrat Professor Wislicenus hat Professor Stobbe übernommen.

London. Den neu begründeten Lehrstuhl für organische Chemie am University College erhielt Professor Collie; Professor Callendar (Physik) ging an das Roy. College of Science über, sein Nachfolger am University College wurde Professor Trouton. Der durch seine optischen Arbeiten berühmte Physikochemiker Gladstone, F. R. S., ist gestorben.

Stockholm. Die am 10. Dezember verteilten Nobel-Preise erhielten für Chemie Emil Fischer-Berlin, für Physik gemeinsam H. A. Lorentz-Leiden und P. Zeeman-Amsterdam.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie (früher Deutsche Elektrochemische Gesellschaft).

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Landtagsabgeordneten Dr. H. T. Böttinger, Elberfeld, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Bunsen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit, und zwar nach dem Auslande unter Kreuzband, nach dem Inlande ohne solches, wie bei Tageszeitungen. Die Nachlieferung fehlender Nummern ist deshalb im Inlande möglichst bald bei der Bestell-Postanstalt nachzusuchen, ebenso ist diese — wie auch die Geschäftsstelle — von Adressenänderungen zu benachrichtigen. Etwaige weitere Mitteilungen über fehlende Hefte, insbesondere vom Auslande, sind an die Geschäftsstelle zu richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss §3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 1. Januar einschliesslich) zu erheben.

Nr. 840. Walker, Dr. W. H., Boston, Exchomge Place 7—19; durch W. Nernst.

„ 841. Kershaw, J. B. C., F. I. C., London W. C., Faraday House, 8, Charing Cross Road; durch H. T. Böttinger.

Adressenänderungen.

Nr. 491. Rehländer, jetzt: Griesheim a. M., Kaiserstrasse 32.

„ 721. Siegrist, jetzt: Basel, Leimenstrasse 18.

„ 832. Goldschmied (nicht Goldschmidt), jetzt: Prag, Salmgasse 1.

„ 892. Zilkens, jetzt: Zürich, Universitätsstr. 77, I.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT
FÜR
ELEKTROCHEMIE.

Herausgegeben

von der Deutschen Bunsen Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie
(früher Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft)

unter Leitung von

Prof. Dr. R. ABEGG-Breslau.

Verlag von WILHELM KNAPP in Halle a. S.

Nr. 52. 25. Dezember 1902. VIII. Jahrgang.

Die Zeitschrift für Elektrochemie erscheint wöchentlich einmal an jedem Donnerstag im monatlichen Umfang von etwa 8 Bogen. Das Abonnement kostet vierteljährlich Mk. 5,—. Für Mitglieder der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft kostenfrei. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post (Post-Zeitungs-Katalog Nr. 8485), sowie die Verlagsbuchhandlung von Wilhelm Knapp in Halle a. S., Mühlweg 19, entgegen; Inserate werden für die dreigespaltene Petitzeile mit 30 Pfg. berechnet. Bei Wiederholungen tritt Ermässigung ein.

Die Adresse der Redaktion für Manuskripte u. s. w. ist: Professor Dr. R. Abegg, Breslau, Kaiser Wilhelmstrasse 70. Alle **geschäftlichen Zusendungen** werden an Herrn Privatdozent Dr. H. Danneel, Aachen, Theresienstrasse 19, erbeten. Von Originalarbeiten werden, wenn andere Wünsche **auf den Manuskripten** oder **Korrekturbogen** nicht geäussert werden, den Herren Autoren 25 Sonderabdrücke zugestellt.

Inhalt des zweiundfünfzigsten Heftes.

Namen- und Sach-Register.

(Fortsetzung umseitig.)

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 52. 25. Dezember 1902. VIII. Jahrgang.

ÜBER DIE DISSOCIATION DER ELEKTROLYTE.

Von *C. Liebenow*.

Die von Ostwald aus dem Massenwirkungsgesetz abgeleitete Formel für die elektrolytische Dissociation stimmt bekanntlich für organische Säuren vorzüglich mit der aus den Messungen der elektrischen Leitungsfähigkeit berechneten bei den verschiedenen Konzentrationen überein. Bei stark dissociierten Säuren und Salzen dagegen versagt sie. Rudolphi sowohl wie van't Hoff haben für letztere die Formel empirisch so abgeändert, dass eine bessere Uebereinstimmung zwischen Formel und Messung resultiert, allein durch diese Abänderung ist der Hauptwert derselben, der in der quantitativen Verknüpfung der hier vorliegenden Erscheinungen mit einem umfassenderen Erfahrungsgebiet beruht, verloren gegangen.

Bei Gelegenheit der Vorbereitung zu einem populären Vortrag über Akkumulatoren habe ich zunächst mir selbst die bei der elektrolytischen Dissociation in Betracht kommenden Vorgänge an einem möglichst grob sinnlichen Bilde nach allen Richtungen hin klar zu machen gesucht, und bin dabei auf einem meines Wissens bisher unbetretenen Wege zu einer merkwürdigen Uebereinstimmung mit den Beobachtungen gelangt, die mich veranlasst, diesen Gedankengang in dem folgenden zu veröffentlichen.

Die Ostwaldsche Gleichung beruht auf der Voraussetzung beständiger Umwandlung der beteiligten Stoffe. Es herrscht ein stationärer Zustand, wenn sich in der Zeiteinheit genau so viel Ionen bilden, wie sich in der Zeiteinheit zu neutralen Molekülen vereinen. Sind z. B. in einem Liter Wasser y Gramm-Moleküle Chlorkalium gelöst und haben sich von diesen x positive und x negative Ionen abgespaltet, so gilt nach Ostwald die Gleichung

$$a \cdot x^2 = b\,(y - x).$$

Die linke Seite dieser Gleichung ist ohne weiteres klar, wenn man sich auf den Standpunkt der Atomhypothese stellt. Nach dieser schwirren in dem Wasser eine grosse Anzahl sehr kleiner Körper als elektrisch geladene Ionen umher. Kommt hierbei ein positives Ion zufällig in eine günstige Lage zu einem negativen, so vereinigt es sich mit ihm zu einem neutralen Molekül. Dass hierbei die Zahl der Begegnungen dem Produkt der Konzentration beider Ionenarten proportional sein muss, lässt sich von diesem Standpunkte aus ohne weiteres plausibel machen.

Nicht so ganz einfach erscheint die rechte Seite der Gleichung. Der Klammerausdruck $(y - x)$ giebt die Gramm-Moleküle der in der Lösung enthaltenen neutralen Moleküle an. Dieser Ausdruck ist also der Anzahl der vorhandenen einzelnen neutralen Molekularkörperchen proportional. Das Produkt $b\,(y - x)$ entspricht der Anzahl derselben, welche sich bei der vorliegenden Konzentration in der Zeiteinheit in Ionen spalten. Die Veranlassung zu einer solchen Spaltung kann aber nicht etwa ein Zusammenstoss zweier neutraler Moleküle bilden, da dann der Ausdruck $(y - x)$ im Quadrat vorkommen müsste. Ebensowenig ist an einen Zusammenstoss mit den Ionen als Ursache zu denken, da in diesem Falle deren Konzentration hier als Faktor auftreten würde. Dagegen können Zusammenstösse mit den Molekülen des Lösungsmittels vielleicht die Ursache sein, da die Konzentration des Lösungsmittels wenigstens für verdünnte Lösungen nahezu konstant ist und somit in dem Faktor b enthalten sein kann. Wie dem aber auch sei, jedenfalls wird man für die Ursache der Spaltung eine Analogie in der lösenden Wirkung, etwa des Wassers auf Zucker, finden können, wenn man annimmt, dass im Innern des Zuckerkrystalles expandierende Kräfte vorhanden sind, wie in den Gasen und im Innern einer Flüssigkeit, dass aber gleichzeitig sich im Innern aufhebende, anziehende Kräfte in der Oberfläche des Krystalles ebenso eine einseitige Kraftkomponente ausbilden, wie in der Oberfläche einer Flüssigkeit, welche in der Oberfläche z. B. des Wassers einen Druck von mehr als 10000 Atmosphären gegen das

Wasser ausübt und den genannten Expansionskräften das Gleichgewicht hält. Uebergiesst man aber den Zucker mit Wasser, so treten in der Oberfläche der Zuckerkrystalle Anziehungskräfte zwischen den sich berührenden Wasser- und Zuckerteilchen auf, welche die gegen das Innere des Zuckers gerichtete Kraftkomponente so weit abschwächen, dass der Zucker bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig wird und allmählich das ganze Volumen des Wassers erfüllt. In analoger Weise mag eine Flüssigkeit auch auf die in ihr gelösten Moleküle einwirken können, so dass dieselben gelegentlich zerfallen und Ionen bilden.

So kann man sich auch von der rechten Seite der Gleichung ein einigermaassen anschauliches Bild machen. Allein dieses Bild ist offenbar nicht vollständig; denn abgesehen davon, dass der aus der elektrischen Leitfähigkeit abgeleitete Dissociationsgrad für die meisten Elektrolyte mit der Formel nicht in Einklang zu bringen ist, steht dasselbe auch mit dem Satz von Nernst von dem Parallelismus zwischen der dissociierenden Kraft und der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels in keinem Zusammenhang, und man fragt unwillkürlich: Was hat die Dielektrizitätskonstante mit der auflösenden Kraft des Lösungsmittels zu thun?

Die Dielektrizitätskonstante kennen wir in der Elektrostatik nur als eine vermittelnde Eigenschaft eines Körpers. Zwei mit Elektrizität beladene Körper wirken aufeinander um so geringer, je grösser die Dielektrizitätskonstante eines diese Körper umgebenden Mediums ist. Dagegen geht von letzterem ohne das Vorhandensein der beiden anderen irgend eine besondere Wirkung nicht aus. So lange man daher ein neutrales Molekül als vollständig unelektrisch ansieht, darf man einen von der Dielektrizitätskonstante abhängigen Einfluss des Dielektrikums nicht erwarten. Nun aber steht es offenbar frei, sich vorzustellen, dass zwei sich in der Lösung zu einem neutralen Molekül vereinigende Ionen ihre Ladung nicht aneinander abgeben, sondern auch nach der Vereinigung behalten, so dass z. B. ein Chlorkalium-Molekül aus zwei nebeneinander gelagerten, mit entgegengesetzter Elektrizität beladenen Ionen, nämlich dem positiven Kaliumion und dem negativen Chlorion, bestehe.

Nehmen wir dies an, so ist die schwächende Kraft des Dielektrikums auf die das Molekül zusammenhaltenden, elektrischen Anziehungskräfte ohne weiteres einleuchtend. Ein neutrales Chlorkaliummolekül erscheint dann elektrisch polarisiert. Es besitzt eine Polaritätsaxe, die, wenn man sich die einzelnen Ionen etwa kugelförmig vorstellt, durch die Centren der beiden aneinander gelagerten Kugeln geht.

Befindet sich nun in einem Lösungsmittel ein einziges Chlorkalium-Molekül und in seiner Nähe ein einziges, sagen wir positives, Ion, so wird letzteres zwar wegen des kurzen Abstandes der beiden im Molekül vereinigten Atome voneinander das Molekül im ganzen nicht anziehen, es wird aber ein Drehmoment auf dasselbe ausüben, bis die Polaritätsaxe desselben durch das Ion selbst hindurchgeht. In dieser Lage erreicht ferner eine Kraft ihr Maximum, mit welcher das Ion das Molekül zu sprengen strebt, da es das ihm zugekehrte negative Chloratom anzieht, das abgekehrte positive Kaliumatom mit gleicher Kraft abstösst. Sind nun die das Molekül zusammenhaltenden Kräfte durch die lösende Wirkung des Lösungsmittels ohnedies schon auf einen kleinen Betrag reduziert, so hat es bei den relativ grossen Ladungen der Ionen nichts Befremdliches, wenn das Molekül unter solchen Umständen thatsächlich zerreisst.

Die Grösse einer derartigen, von einem Ion hervorgerufenen dissociierenden Kraft ist hiernach formell ohne weiteres angebbar. Sie ist direkt proportional dem Produkt der Ladungen und umgekehrt proportional dem Quadrat der Entfernung zwischen Ion und Molekül.

Da ferner die Ladung eines Ion proportional seiner Wertigkeit ist, so kann man statt der Ladungen auch die Wertigkeiten setzen.

Für diese Kraft ist es gleichgültig, ob das Ion positiv oder negativ geladen ist.

Wir denken uns jetzt 1 Grammatom Chlor und 1 Grammatom Kalium als Ionen in 1 Liter Wasser gelöst und in diesem so verteilt, dass in jedem endlichen Elementarvolumen dieselbe Konzentration herrscht. Unter dieser Bedingung mögen sämtliche Ionen in irgend einer momentanen Lage fixiert werden. Bringen wir jetzt ein neutrales Molekül an irgend einen zwischen den Ionen liegenden Punkt in das Wasser, so setzt sich für diesen die dissociierende Kraft der

Ionen aus den sämtlichen, von den Ionen ausgeübten Kräften nach dem Satz vom Kräfteparallelogramm zusammen. Je nach der Lage des Moleküls wird infolgedessen diese Kraft zwischen Null und irgend einem Maximum variieren. Bringen wir daher das Molekül in alle möglichen Lagen, bestimmen jedesmal die Kraft und dividieren die Summe dieser Kräfte durch die Anzahl der Lagen, in die wir das Molekül gebracht haben, so erhalten wir eine gewisse mittlere Kraft. Variieren wir jetzt auch noch die Lage der Ionen und wiederholen die Operation, so gelangen wir schliesslich zu einer Mittelkraft, die wir die mittlere dissociierende Feldstärke F der Konzentration 1 nennen wollen. Bringen wir schliesslich dieselbe Anzahl Ionen in ein grösseres Wasserquantum und führen dieselben Operationen bei geometrisch genau ähnlicher Lage der Ionen durch, so besitzen die Kraftkomponenten in den einzelnen Punkten zwischen den Ionen überall zwar dieselbe Richtung, doch ist ihre Intensität im Verhältnis des Quadrates ihrer früheren zu ihren jetzigen Entfernungen voneinander vermindert, d. h. die mittlere dissociierende Feldstärke ist direkt proportional der Konzentration der Ionen eines Vorzeichens zur Potenz $^2/_3$. Nennen wir diese Konzentration x, so ergiebt sich hiernach die dissociierende Feldstärke für einwertige Ionen

$$F = c' x^{2/3},$$

worin c' einen konstanten Faktor bezeichnet.

Sind sämtliche Ionen n-wertig, so wird:

$$F = c' n x^{2/3}.$$

Die mittlere dissociierende Kraft, welche eine solche Feldstärke auf ein einzelnes Molekül ausübt, das ebenfalls n-wertige Ionen bildet, ist dann proportional dem Produkt aus der Feldstärke und der Ladung der Ionen, resp. deren Wertigkeit. Mithin wird:

$$K = c'' n^2 x^{2/3}.$$

Den allgemeinen Fall, in welchem sich Ionen von verschiedener Wertigkeit bilden und in der Lösung befinden, lasse ich vorläufig beiseite.

Bringt man nun ein einziges zweiatomiges Molekül der Reihe nach in alle möglichen Punkte des dissociierenden Feldes, so liegt die Möglichkeit vor, dass es nach einer gewissen Zeit zerspringt, sobald es an eine geeignete Stelle gelangt, und falls in diesem Augenblick sein Zusammenhang genügend gelockert ist. Letzteres wird um so eher eintreten, je geringer die Kräfte sind, die es zusammenhalten, und da man annehmen darf, dass die elektrische Anziehungskraft der beiden Atome eines neutralen Moleküls aufeinander das Molekül zusammenhalten, so sind diese Kräfte bei gleicher Entfernung der Atome im Molekül dem Produkt der Wertigkeit der Ionen proportional. Haben aber die Atome im Molekül einen, wenn auch nur geringen mittleren Abstand voneinander, so darf man annehmen, dass dieser Abstand für sonst gleiche Verhältnisse um so kleiner ist, je grösser die Ladungen sind. Damit würde die Kraft des Zusammenhanges noch grösser ausfallen, als das Quadrat der Wertigkeit. Die Häufigkeit der Augenblicke, in der ein Molekül befähigt wird, von selbst oder mit Hilfe der elektrischen Kräfte der Ionen zu zerspringen, wird daher von der Wertigkeit stark beeinflusst, und man darf annehmen, dass die Dissociation für im übrigen gleiche Umstände eine Funktion der Wertigkeit bildet, deren reziproker Wert noch schneller wächst als das Quadrat der Wertigkeit. Hiernach ist die Häufigkeit, mit der ein Molekül in der Zeiteinheit durchschnittlich einmal von selbst zerspringt

$$= \frac{b}{f(n)},$$

und zweitens die Häufigkeit, mit der es unter dem elektrostatischen Einfluss der Ionen zerspringt

$$= \frac{c}{f(n)} \cdot n^2 \cdot x^{2/3},$$

in denen $f(n)$ eine mit n stark anwachsende Funktion bedeutet.

Ist z die Anzahl der Moleküle eines Gramm-Moleküls, so wird die Gelegenheit zum Zerspringen eines Moleküls, wenn y Gramm-Moleküle Salz in Wasser gebracht sind, aus denen sich x positive und x negative Ionen gebildet haben, $z(y - x)$ mal so gross, als ob sich nur ein einziges neutrales Molekül in der Lösung befindet. Nehmen wir nun an, dass die Häufigkeit des Zerspringens durch beide genannten Ursachen einfach die Summe der Häufigkeit der einzelnen Ursachen bildet, sich also einfach additiv verhalte, so wird diese Häufigkeit ausgedrückt durch:

$$\left(\frac{b}{f(n)} + \frac{c}{f(n)} \cdot n^2 \cdot x^{2/3}\right)(y - x) z.$$

Wir gelangen demnach zu der Gleichung:

$$a \cdot x^2 = \left(\frac{b}{f(n)} + \frac{c}{f(n)} \cdot n^2 x^{2/3}\right)(y - x)\, z^1).$$

Setzen wir endlich:

$$\frac{b \cdot z}{a \cdot f(n)} = A, \text{ und } \frac{c \cdot n^2 \cdot z}{a \cdot f(n)} = B,$$

so sind A und B Konstanten, welche unter gleichen Umständen um so kleiner ausfallen, je grösser die Wertigkeit der Ionen ist, die sich zu neutralen Molekülen vereinigen. Wir erhalten also:

$$\frac{x^2}{x - y} = A + B\, x^{2/3}. \qquad (1)$$

Ist endlich in einem beliebigen Wasserquantum v ein Gramm-Molekül Salz gelöst worden, so kann man schreiben:

$$y = \frac{1}{v}, \text{ und } x = \frac{\alpha}{v},$$

und es wird:

$$\frac{\alpha^2}{(1 - \alpha) \cdot v} = A + B\left(\frac{\alpha}{v}\right)^{2/3}. \qquad (2)$$

Solange man es mit Molekülen, welche nur aus zwei einfachen Atomen bestehen, zu thun hat, darf man a priori annehmen, dass A und B Werte besitzen, die nicht unabhängig voneinander sind. Ist nämlich die lösende Kraft des Lösungsmittels unendlich klein, so ist

$$A = O.$$

In diesem Falle muss aber auch $B = O$ werden, da überhaupt keine freien Ionen zu stande kommen, welche dissociierend einwirken können. Je grösser dagegen A ist, d. h. je leichter die Moleküle von selbst dissociieren, um so geringer braucht die dissociierende Feldstärke der Ionen zu sein, um die Moleküle zu sprengen. Daher wird B voraussichtlich gleichzeitig mit A wachsen.

Ist dagegen eins der beiden Ionen aus mehreren Atomen zusammengesetzt, so liegt die Möglichkeit vor, dass das einfache Ion bei der Bildung des neutralen Moleküls derartig in das komplizierte Ion hineinschlüpft, oder wenn beide kompliziert sind, dass sich beide derartig miteinander verhaken, dass durch die elektrischen Kräfte, welche in jedem Falle nur in einer einzigen bestimmten Richtung wirken, überhaupt keine Dissociation zu stande kommt. Dann bleibt zwar A bestehen, B aber wird $= O$, und die Gleichung geht in die Ostwaldsche über, welche sich bekanntlich bei vielen organischen Verbindungen, in welchen stets eine kompliziertere Struktur mindestens eines der beiden Ionen vorliegt, vorzüglich bewährt hat.

Wir wollen jetzt die Gleichung 2 durch Vergleich mit der Leitfähigkeit stark dissociierter Elektrolyten prüfen.

Begnügt man sich mit einer Annäherung unter der weiteren Voraussetzung, dass A viel kleiner ist als B, so kann man für nicht allzu kleine Konzentrationen A gegenüber $B\left(\frac{\alpha}{v}\right)^{2/3}$ vernachlässigen. Da ferner bei den stark dissociierten Elektrolyten die Werte von $\alpha^{2/3}$ und α^2 auch für mittlere Konzentration noch nicht sehr von 1 abweichen, so erhält man aus Gleichung 2 näherungsweise den Ausdruck:

$$(1 - \alpha) \cdot v^{1/3} = B^{-1},$$

oder:

$$\alpha = 1 - \frac{1}{B\, v^{1/3}}.$$

Aus der elektrischen Leitfähigkeit des Elektrolyten ergiebt sich α, wenn man setzt:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}.$$

Man kann also schreiben:

$$\frac{\lambda}{\lambda_\infty} = 1 - \frac{1}{B\, v^{1/3}},$$

oder:

$$\lambda = \lambda_\infty - c\, v^{-1/3},$$

eine Gleichung, welche F. Kohlrausch (Leitvermögen der Elektrolyte, S. 107) als eine annähernd richtige Erfahrungsgleichung aufführt.

Um schliesslich die Gleichung 2 strenger mit Beobachtungsdaten zu vergleichen, habe ich die Konstanten A und B für Chlorkalium ermittelt. Zu dem Zweck habe ich die Leitfähigkeit für die verschiedenen Konzentrationen den Angaben von F. Kohlrausch (l. c., S. 159) entnommen und Rechnung und Beobachtung in der nebenstehenden kleinen Tabelle zusammengestellt.

Den Wert von λ_∞ für unendliche Verdünnung giebt Kohlrausch nicht an, offenbar, weil er nur unsicher durch Extrapolation gefunden werden kann. Ich habe ihn zu 130,1 angenommen, was z. B. mit der Angabe von Nernst (Theoretische Chemie, S. 351: $\lambda_\infty = 1220$

1) Ein etwaiger Einfluss der Wertigkeit n und der Dielektrizitätskonstanten D auf a ist in dem Obigen unberücksichtigt geblieben. Falls derselbe merklich ist, würde a in der Gestalt $\frac{\varphi(n)}{\psi(D)}$ in die Konstanten A und B eingehen.

in Quecksilbereinheiten) nach Multiplikation mit dem Reduktionsfaktor 0,1069 ± 0,5 % (siehe F. Kohlrausch, l. c. S. 13) hinreichend übereinstimmt, da 1220·0,1069 = 130,4 ergiebt. Ein noch etwas kleinerer Wert von λ_∞ würde eine noch etwas bessere Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung ergeben.

Die Werte $A = 0,027$ und $B = 2,75$ sind geschätzt, da eine Bestimmung von A, B und λ_∞ nach der Methode der kleinsten Quadrate, obgleich selbstverständlich sehr erwünscht, zu zeitraubend für mich war.

Mit Hilfe jener Konstanten erhält man nun aus Gleichung 2 zunächst α, und hieraus durch Multiplikation mit 130,1 die in der Kolumne unter λ ber. aufgeführten Daten. Daneben sind die Beobachtungsdaten nach F. Kohlrausch gesetzt. Die Abweichungen erreichen nirgends 1 % von λ.

Aequivalentleitvermögen des Kaliumchlorids.

Konzentration	λ ber.	λ beob.	Differenz
0,0001	129,76	129,5	+ 0,26
0,0005	128,66	128,3	+ 0,36
0,001	127,79	127,6	+ 0,19
0,005	124,43	124,6	− 0,17
0,01	122,40	122,5	− 0,10
0,05	116,19	115,9	+ 0,29
0,1	112,81	111,9	+ 0,91
0,5	103,10	102,3	+ 0,80
1	98,04	98,2	− 0,16
2	92,52	92,6	− 0,08
3	89,13	88,3	+ 0,83

$A = 0,027$, $B = 2,75$, $\lambda_\infty = 130,1$.

Was die numerische Berechnung der Werte von α an sich betrifft, so erscheint sie zunächst umständlich. Durch Umformung von Gleichung 2 gelangt man aber zu dem Ausdruck:

$$\alpha_{,} = 1 - \frac{\alpha_{,,}^2}{A v + B \alpha_{,,}^{2/3} v^{1/3}},$$

der die Berechnung von α relativ bequem gestattet.

Setzt man, um eine Reihe zu berechnen, zunächst für den grössten Wert von v: $\alpha_{,,} = 1$, und setzt den hiernach berechneten Wert von $\alpha_{,}$ hinterher für $\alpha_{,,}$ wieder ein, so wird nach wenigen Wiederholungen dieser Operation praktisch $\alpha_{,} = \alpha_{,,}$, worauf man die Rechnung abbricht. Den so für das Volumen v erhaltenen Wert von α benutzt man hinterher als ersten Näherungswert für das nächstkleinere v. Die Rechnung führt viel schneller zum Ziel, als z. B. das Näherungsverfahren mit Hilfe des Differentialquotienten.

Ich habe zum Vergleich die Lösungen von Chlorkalium gewählt, weil Nernst in seinem „Theoretische Chemie“ gerade diese als Paradigma anführt. Für Elektrolyte, bei welchen die Hittorfschen Ueberführungszahlen sich mit der Konzentration ändern, kann die Leitfähigkeit nur ein weniger gutes Maass für die Dissociation bei verschiedener Konzentration sein. Die Formel dürfte daher die Leitfähigkeit solcher Elektrolyte nicht so gut darstellen. Diese weitere Prüfung der Gleichung muss ich aus Mangel an Zeit anderen überlassen.

(Eingegangen: 21. November.)

Nachtrag [1]).

Während der Korrektur des Vorstehenden erhalte ich das neueste Heft der Zeitschrift für physikalische Chemie (42. Band, 1. Heft), in welcher Herr J. B. Goebel Seite 59 u. f. eine Arbeit: „Zahlenbeispiel zur neueren Theorie der Lösungen“ veröffentlicht. Herr Goebel behandelt die Lösungen von Natriumchlorid innerhalb der Konzentrationsgrenzen 0,02 bis 0,1 und die Lösungen von Kaliumchlorid von 0,01 bis 0,05. Die Uebereinstimmung zwischen den errechneten und beobachteten Werten ist wahrhaft überraschend. Allerdings sagt Goebel S. 66: „Die Rechnungen ergeben nun, dass die β-Werte für Kaliumchlorid wesentlich grössere werden als für Natriumchlorid; dementsprechend erkennt man auch im Verlaufe dieser Berechnungen bald, dass man mit Hinsicht auf die zu Grunde zu legenden Daten nicht bis zu so grossen Konzentrationen gehen darf, wie beim Natriumchlorid.“ Wenn ich diesen Satz nicht missverstehe, so versagt hiernach die Nernstsche Gleichung für höhere Konzentrationen. Es kann dies darin seinen Grund haben, dass Goebel die Konstante a_1, welche der gegenseitigen Wechselwirkung der neutralen Moleküle Rechnung trägt, von vornherein = 0 gesetzt hat. Doch bleibt dies abzuwarten. Bemerken will ich noch, dass, wenn man die Gefrierpunktserniedrigung t in alter Weise aus der Gleichung $t = c(1 + \alpha) y$ mit Hilfe der oben gegebenen Gleichung 2 berechnet, man nicht sehr viel schlechtere Werte erhält, als Goebel, wie folgende Tabelle zeigt:

---

1) Vergl. auch unten das Repertorium. Red.

y	α	$t_{ber.}$	$t_{beob.}$	$t_{ber.}$ von Goebel
0,01	0,9408	0,0360	0,0360	0,0360
0,02	0,9223	0,0713	0,0709	0,0710
0,03	0,9101	0,1063	0,1055	0,1058
0,035	0,9051	0,1237	0,1235	0,1231
0,05	0,8931	0,1756	0,1749	0,1748

Hierin bedeutet y die Konzentration; α ist aus Gleichung 2 berechnet und c wie von Goebel nach der Berechnung Jahns $= \frac{1}{0,5391}$ gesetzt. Bedenkt man, dass die Konstanten der Gleichung 2 sämtlichen Konzentrationen, bei Goebel jedoch speziell dem Intervall von 0,01 bis 0,05 angepasst sind, so wird man mit der Uebereinstimmung der Zahlen unter $t_{ber.}$ und $t_{beob.}$ zufrieden sein. Sollte sich daher herausstellen, dass die Nernstsche Gleichung thatsächlich nur für verdünntere Lösungen verwendbar ist, so wird man versuchen müssen, den oben skizzierten elektrostatischen Einfluss der Ionen auf die neutralen Moleküle in die Nernstschen Betrachtungen einzuführen, da die ganz einseitig diesen Einfluss berücksichtigende Darstellung bereits allgemein mit den Beobachtungen annähernd übereinstimmende Resultate liefert.

C. Liebenow.

(Eingegangen: 13. Dezember.)

ZU DEN MITTEILUNGEN DES HERRN KURT ARNDT ÜBER DIE GEWINNUNG METALLISCHEN CALCIUMS.

Von *W. Borchers* und *L. Stockem.*

Die Mitteilungen des Herrn Kurt Arndt an diese Zeitschrift (8, 861), sowie ähnliche in den Berichten der Deutschen chemischen Gesellschaft (135, 3612) am 8. November von den Herren Ruff und Plato veröffentlichte Behauptungen veranlassen uns zu den folgenden Erklärungen:

1. Die Apparate und Verfahren von Arndt, Ruff und Plato erfüllen lediglich die schon vor 50 Jahren von Bunsen und Matthiessen festgestellten Bedingungen zur elektrolytischen Abscheidung des Calciums:

„Hohe Stromdichte an der Kathode und so hohe Temperatur der Kathode und ihrer nächsten Umgebung, dass sich das Calcium hier in geschmolzenem Zustande abscheidet."

2. Im Gegensatz hierzu haben unsere Untersuchungen ergeben, dass eine den Schmelzpunkt des Calciums übersteigende Temperatur der Kathode und ihrer nächsten Umgebung zu vermeiden ist, wenn eine befriedigende Ausbeute erzielt werden soll.

3. Oberhalb der Schmelztemperatur des Calciums löst sich das Calcium mit grosser Geschwindigkeit in geschmolzenem Calciumchlorid unter Bildung von Calciumchlorür, welches in Elektrolysierapparaten an der Anode leicht wieder in Calciumchlorid übergeführt wird. Ein der Formel Ca_2Cl_2 entsprechendes Calciumchlorür wurde von Stockem in Form von roten Krystallen dargestellt.

4. Indem wir das Calcium unterhalb seines Schmelzpunktes, aber doch in weichem, schwammig zusammenhängendem Zustande abscheiden, vermeiden wir die Bildung von Calciumchlorür und damit die Lösung von Calcium während der Elektrolyse in der praktisch vollkommensten Weise.

5. Indem wir ferner den Schwamm vor dem Herausnehmen pressen, erreichen wir, dass während des darauf folgenden Zusammenschmelzens des schwammig abgeschiedenen Metalles, das Calcium mit einer verhältnismässig geringen Menge von Calciumchlorid in Berührung ist, dass also nur eine verhältnismässig geringe Menge des elektrolytisch abgeschiedenen Metalles durch Chlorürbildung verloren gehen kann.

6. Auf Grund dieser Beobachtungen und Erfahrungen bestreiten wir die Behauptung Arndts, dass seine Ausführungsart des Bunsen-Matthiessen-Verfahrens den gleichen Zweck erfülle, wie unser Verfahren. Wir stellen ferner in Abrede, dass die von Ruff und Plato mitgeteilte Ausführungsart des Bunsen-Matthiessen-Verfahrens günstigere Resultate ergeben kann, als unser Verfahren; denn in den Apparaten von Bunsen und Matthiessen, von Arndt und von Ruff und Plato befindet sich während der Elektrolyse Calcium oberhalb seines Schmelzpunktes mit einem so grossen Ueberschuss von Calciumchlorid in Berührung, dass eine dauernde schnelle Chlorürbildung unvermeidlich ist.

(Eingegangen: 24. November.)

DIE CALCIUMCARBID-REDUKTIONEN.

Von *B. Neumann.*

In Heft Nr. 41 dieser Zeitschrift hat von Kügelgen als Erwiderung auf meinen Artikel über die Reaktionsgleichung bei den Calciumcarbid-Reduktionen[1]) eine Reihe Einwände erhoben, die eine sehr ausgedehnte Widerlegung nötig machen würden. Ich kann mich jedoch auf die Richtigstellung nachfolgender zwei Punkte beschränken:

Der Borcherssche Bericht über die Pariser Ausstellung mit der Angabe über die Reduktionsversuche von Siemens & Halske ist, wie ich früher deutlich angegeben habe, etwa 1/2 bis 3/4 Jahr nach meinen Versuchen und erst lange nach Einsendung meiner Arbeit erschienen; von Kügelgen ignoriert diese Angabe.

Die Behauptung von Kügelgens, dass die von mir in den Reaktionsgasen gefundenen Mengen Kohlenoxyd aus den Feuergasen stammen, da Thontiegel durchlässig seien, hätte ich übergehen können, da ich ausdrücklich angegeben hatte, dass ich meine Tiegel stets vor dem Versuche auf Dichtigkeit geprüft habe. Was beweist dann seine luftdurchlässige Retorte?

Ich habe nun, wie ich schon an anderer Stelle mitgeteilt habe[1]), einige Reduktionsversuche in schwer schmelzbaren Glasrohren wiederholt (darunter auch einen solchen mit PbO und CaC_2) und habe in allen Fällen grössere Mengen Kohlenoxyd bekommen. Da nun eine Bildung von Kohlenoxyd mit der von von Kügelgen aufgestellten Formel unvereinbar ist, so wird die Reaktion **wohl notwendig anders verlaufen,** als jene Formel verlangt.

Auf eine Widerlegung der experimentlosen Beweise: „Qualitative Versuche allgemeiner Natur“, „andere thermische Verhältnisse“, „unvollständige Zerkleinerung und nicht ausreichende Mischung“, „ganz zufällige Uebereinstimmung“, „Feuergase des Gasofens, wie vorauszusehen“ kann ich demnach verzichten.

(Eingegangen: 24. November.)

1) Zeitschr. f. Elektrochemie 1902, **8**, 772.

1) Chemiker-Ztg. 1902, **26**, 1108.

ÜBER DIE ELEKTROLYSE VON GESCHMOLZENEM ÄTZNATRON. EINE ENTGEGNUNG AN HERRN R. LORENZ.

Von *M. Le Blanc* und *J. Brode.*

(Physikalisch-chemisches [elektrochemisches] Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe).

In unserer Arbeit: „Die Elektrolyse von geschmolzenem Aetznatron“ [1]) haben wir auf Untersuchungen von Sacher[2]) über die Zersetzungsspannung von geschmolzenem Aetznatron Bezug genommen und ausführlich begründet, dass Sacher zu ganz irrtümlichen Ansichten über „kathodische und anodische Zersetzungspunkte“ gelangt sei. Herr Lorenz, in dessen Laboratorium Sacher gearbeitet hatte, bestreitet in einer Notiz [3]), dass hier ein Irrtum vorgelegen habe, und kann nicht begreifen, wie wir zu dieser Ansicht gelangt seien; nach seiner Meinung hat Sacher dasselbe gesagt wie wir. Da er im übrigen die Richtigkeit unserer Interpretation anerkennt, hat die Angelegenheit kein grösseres Interesse, und wir können uns in unserer Entgegnung kurz fassen.

Sacher giebt auf S. 405 (l. c.) an, dass er sich häufig der Nernst-Glaser-Boseschen Methode zur Bestimmung der Zersetzungsspannung bedient hat, die bekanntlich eine Abänderung der von dem einen von uns angegebenen Methode vorstellt, indem an Stelle von zwei kleinen Elektroden eine „grössere konstante Elektrode mit einer kleinen Platinspitze“ [1]) verwandt wird. Das Hauptgewicht ist natürlich auf die Konstanz der grösseren Elektrode zu legen, und man wird diese Methode nur anwenden können, wenn man eben dieser Konstanz sicher

1) Diese Zeitschrift **8**, 697, 1902.

2) Zeitschr. f. anorg. Chemie **28**, 385, 1901.

3) Diese Zeitschrift **8**, 873, 1902.

1) Nernst, Berl. Ber. **30**, 1553, 1897.

ist, und man wird nur in solchen Fällen von kathodischen und anodischen Zersetzungspunkten sprechen können (die Verwendung von Hilfselektroden soll ausser Betracht bleiben).

Sacher giebt nun, wie gesagt, ausdrücklich an, dass er diese Methode anwendet, und spricht weiterhin dauernd von anodischen und kathodischen Zersetzungswerten. Er erwähnt nicht, dass die grosse Elektrode, als Kathode verwandt, inkonstant ist und schliesslich einen ganz anderen Wert als bei ihrer Verwendung als Anode annimmt; angesichts dieses Thatbestandes kann wohl kein Leser auf die Idee kommen, anzunehmen, Herr Sacher sei sich bewusst gewesen, dass seine Elektroden nicht denen von Glaser analog, d. h. mit anderen Worten, dass sie völlig inkonstant waren. Ist er sich dessen, wie Herr Lorenz sagt, bewusst gewesen, so hätte er es zum Ausdruck bringen sollen. Ausserdem sind dann die von ihm gebrauchten Ausdrücke, anodische und kathodische Zersetzungswerte, direkt als falsch zu bezeichnen und ebenso die Angabe, dass er sich der Nernst-Glaser-Boseschen Methode bedient habe. Letzteres fühlt auch Herr Lorenz, denn er meint, dass die Bezeichnung der Methode nicht streng richtig gewesen sei; ja, aber eine andere Methode als die Nernst-Glasersche und die von Le Blanc giebt es gar nicht; fehlt die Konstanz der einen Elektrode, so geht die erste eben in die zweite über.

In Summa lag die Sache so: Entweder hatte Sacher nicht gewusst, dass seine grosse Elektrode inkonstant war — und das musste unserer Meinung nach jeder aus der Arbeit herauslesen —, dann hatte er sich geirrt, oder er hatte es gewusst, wie wir jetzt von Herrn Lorenz hören, dann hatte er sich irreführend und falsch ausgedrückt; in beiden Fällen musste Richtigstellung erfolgen.

Schliesslich sei erwähnt, dass wir die Wahl von Eisenelektroden deswegen als wenig günstig bezeichnet haben, weil der Einwurf gemacht werden kann, und er wurde thatsächlich im Gespräch von einem Fachgenossen geäussert, dass die Zersetzungspunkte gefälscht wären, indem das Eisen sich selbst auflöste. Der Einwurf würde noch heute bestehen, wenn nicht Messungen an Nickelelektroden ihn entkräftet hätten.

Ende November 1902.

(Eingegangen: 29. November.)

REPERTORIUM.

ZUR THEORIE DER LÖSUNGEN.

Zur neueren Theorie der Lösungen. Da das Massenwirkungsgesetz und wahrscheinlich auch die einfachen van't Hoffschen Gesetze für verdünnte Lösungen starker Elektrolyte nicht gelten, haben Nernst[1]) und Jahn[2]) dieselben durch andere Formeln zu ersetzen versucht, die ausser der Konzentration der freien Ionen und ungespaltenen Molekeln noch Konstanten enthalten, welche der Wechselwirkung zwischen ihnen Rechnung tragen sollen. Die Konstanten sind ihrem Zahlenwerte nach vorläufig unbekannt.

Nun hat kürzlich Goebel[3]) gezeigt, dass sich dieselben durch eine allerdings sehr umständliche Rechnung aus dem vorliegenden Beobachtungsmaterial berechnen lassen, und diese Rechnung für $NaCl$ und HCl durchgeführt. In der Bezeichnungsweise von Goebel ist nach Nernst die Gefrierpunktserniedrigung:

$$(1)\quad t = \frac{RT_o^2}{1000\, q_o}\,[c + c_2 + 2\beta_{12} c c_2 - 2(\beta_{12} - \beta_{22}) c_2^2],$$

und c und c_2 sind durch die Massenwirkungsgleichung verbunden:

$$(2)\quad \frac{c_2^2}{c - c_2} \cdot e^{2\beta_{12} c - 4(\beta_{12} - \beta_{22}) c_2} = L.$$

c ist die Gesamtkonzentration, c_2 die Ionenkonzentration, L die Dissociationskonstante, T_o und q_o Schmelztemperatur und -wärme für das Lösungsmittel, β_{12} und β_{22} die beiden Konstanten, welche der Wechselwirkung zwischen Ionen und ungespaltenen Molekeln Rechnung tragen sollen. Kennt man für drei Konzentrationen c', c'', c''' die entsprechenden t', t'', t''', so erhält man durch Einsetzen in 1 und 2 sechs transcendente Gleichungen, die man durch ein Näherungsverfahren auflösen kann. Unter Benutzung dreier Wertepaare aus einer Versuchsreihe von Loomis erhält Goebel thatsächlich auf diesem schwierigen Wege drei positive Werte von L_1, β_{12}, β_{22}, und zwar für $NaCl$ $L = 0{,}1182$, $\beta_{12} = 3{,}230$, $\beta_{22} = 1{,}865$, für KCl

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **38**, 493 (1901).
2) Zeitschr. f. physik. Chemie **41**, 257 (1902).
3) Zeitschr. f. physik. Chemie **42**, Heft 1, 59 (1902).

$L = 0{,}0652$, $\beta_{12} = 6{,}00$, $\beta_{22} = 3{,}25$. Durch diese Rechnung wird also gezeigt, dass sich für KCl und $NaCl$ drei positive Werte finden lassen, mit deren Benutzung man die Gefrierpunktserniedrigung im Sinne der Nernstschen Gleichungen darstellen kann, und dass diese daher mindestens als brauchbare Interpolationsformeln anzusehen sind.

Ob aber diesen Konstanten die angenommene physikalische Bedeutung zukommt, ist dadurch höchstens wahrscheinlich gemacht, aber noch nicht streng bewiesen. Dies versucht Goebel folgendermaassen zu thun: Aus den nunmehr bekannten Werten L, β_{12}, β_{22} berechnet er für jedes einer Anzahl von Loomis und Hausrath untersuchter c-Werte ebenfalls näherungsweise aus 2 die entsprechende Ionenkonzentration c_2, setzt diese Werte in 1 ein und erhält so eine Reihe von berechneten Werten t, die mit den beobachteten ganz auffallend übereinstimmen. Die Differenzen betragen im Durchschnitt nur 0,1 %. Aus dieser glänzenden Uebereinstimmung folgert Goebel, dass die aus 2 berechneten Werte von c_2 die wahren Ionenkonzentrationen sind, und dass die Gefrierpunktserniedrigung thatsächlich dem Nernstschen Gesetze 1 gehorcht.

Dieser Schluss ist nach Ansicht des Ref., wie eine einfache mathematische Ueberlegung zeigt, keineswegs zwingend, und die überraschende Uebereinstimmung der berechneten mit den beobachteten ist nicht als eine Bestätigung der Nernstschen Theorie, sondern als eine selbstverständliche und notwendige Folge der Rechnungsweise aufzufassen.

Empirisch gegeben, z. B. durch die Versuchsreihen von Loomis, Abegg oder Hausrath, ist die Gefrierpunktserniedrigung t als eine Funktion der Gesamtkonzentration c, deren analytischer Ausdruck zwar unbekannt ist, von der aber feststeht, dass sie in dem untersuchten Intervall stetig mit c wächst, aber langsamer als dieses, und keinen Wendepunkt besitzt. Der analytische Ausdruck für diese Thatsache ist, wenn $t = f(c)$ ist, dass $\frac{df(c)}{dc} > 0$ und $\frac{d^2f(c)}{dc^2} < 0$ ist. Beide Differentialquotienten dürfen in dem untersuchten Intervall nicht verschwinden.

Jede Funktion, die diesen Bedingungen genügt, könnte zur Darstellung der Gefrierpunktserniedrigung in ihrer Abhängigkeit von der Gesamtkonzentration dienen, und dies ist auch, wie die Differentiation von 1 und 2 zeigt, bei den Nernstschen Formeln der Fall, wenn die Konstanten L, β_{12}, β_{22} positiv und klein sind, und nur solche kommen nach der Nernstschen Theorie in Betracht.

Da sich nun aber, wie die unmittelbare Anschauung zeigt, durch drei gegebene Punkte c', c'', c''' nur eine einzige Kurve ziehen lässt, die in diesem Intervall keinen Wendepunkt hat, so muss jede Funktion, deren erster und zweiter Differentialquotient in demselben nicht verschwindet, wenn sie diese drei Punkte mit der empirisch gegebenen gemeinsam hat, auch alle übrigen zwischen diesen liegenden enthalten. Die von Goebel gefundene Uebereinstimmung erweist sich also als eine mathematische Folgerung der Thatsache, dass sich drei positive, nicht zu grosse Werte für L, β_{12}, β_{22} finden lassen, die die identische Auflösung der obigen sechs transcendenten Gleichungen ermöglichen. Sicherlich giebt es noch andere Funktionen von c und einer Anzahl unabhängiger Konstanten, die für bestimmte Grössen derselben durch die Punkte (c', t'), (c'', t''), (c''', t''') gehen, und deren erste beiden Differentialquotienten den obigen Bedingungen genügen. Dieselben müssen dann natürlich in dem Intervall c' bis c''' und wohl auch in dem angrenzenden Konzentrationsbereich (cf. die Versuchsreihe von Hausrath) sich mit den Nernstschen Funktionswerten decken. Dass die Uebereinstimmung zwischen den berechneten und den beobachteten Werten keine völlige ist, liegt an den kleinen Versuchsfehlern der Loomisschen Werte wie an den Ungenauigkeiten, die durch das Näherungsverfahren involviert werden. Dass die Abweichungen nicht grösser sind, beweist die Sorgfalt und Genauigkeit, mit der beide Autoren gearbeitet haben.

Eine solche andere Funktion z. B., die ebenfalls die empirisch gefundene Abhängigkeit der Gefrierpunktserniedrigung t von der Gesamtkonzentration c mittels unabhängiger Konstanten a_1, a_2, a_3 in dem untersuchten Intervall darzustellen gestattet, hat die Form:

$$t = \frac{2\,RT_o^2}{1000\,q_o} \cdot c\, e^{a_1 c + a_2 c^2 + a_3 c^3}. \tag{3}$$

Kennt man für drei Werte c', c'', c''' die entsprechenden t', t'', t''', so erhält man die Gleichungen, die in Bezug auf die Unbekannten a_1, a_2, a_3 linear und daher leicht aufzulösen sind, nämlich:

$$2{,}303 \lg \frac{t' \cdot 1000\, q_o}{c' \cdot 2\, RT_o^2} = a_1 c' + a_2 c'^2 + a_3 c'^3$$

— — — — — — — — —

— — — — — — — — —

Legt man zu ihrer Berechnung für $NaCl$ dieselben Werte wie Goebel zu Grunde, nämlich $c' = 0{,}02$, $c'' = 0{,}05$, $c''' = 0{,}10$ und $t' = 0{,}07193$, $t'' = 0{,}17653$, $t''' = 0{,}34835$ (Loomis), so ergeben sich für die drei Konstanten des $NaCl$ die Werte $a_1 = -2{,}07$, $a_2 = +28{,}76$, $a_3 = -143{,}6$. Mit ihrer Hilfe kann man nun für jedes c die entsprechende Gefrierpunktserniedrigung t aus 3 berechnen, und wiederum zeigt sich, wie bei Goebel, fast vollkommene Uebereinstimmung zwischen den berechneten und beobachteten Werten, nämlich:

c	t (ber. Goebel)	t (ber. Ref.)	t beob.
0,02	0,0719	0,0719	0,0719
0,03	0,1070	0,1072	0,1068
0,04	0,1418	0,1417	0,1416
0,05	0,1765	0,1765	0,1765
0,06	0,2111	0,2114	0,2117
0,07	0,2456	0,2462	0,2457
0,08	0,2800	0,2809	0,2801
0,09	0,3142	0,3151	0,3145
0,10	0,3483	0,3484	0,3484

Diese Uebereinstimmung ist wiederum selbstverständlich, da in dem untersuchten Intervall die ersten beiden Differentialquotienten dieser Funktion, für die erhaltenen Werte a_1, a_2, a_3, wie ihre Ausrechnung zeigt, nicht verschwinden, und sie daher in demselben sowohl mit der empirischen, wie mit der Nernstschen identisch wird. Es wäre jedoch verfehlt, ihr aus diesem Grunde eine physikalische Bedeutung beilegen zu wollen; sie besitzt nur die rein formale einer Interpolationsformel.

Eine zweite Prüfung der Theorie versucht Goebel an den von Jahn gemessenen Potentialdifferenzen. In der Bezeichnungsweise des Verf. ist nach Jahn die elektromotorische Kraft einer Konzentrationskette:

$$E = \frac{2\,w\,RT}{\varepsilon} \ln \frac{c_2'}{c_2''} \tag{4}$$
$$+ (2\,\beta_{22} - \beta_{12})(c_2' - c_2'') + \beta_{12}(c' - c'').$$

Hier bedeuten wieder c' und c'' die Gesamtkonzentrationen, c_2' und c_2'' die Ionenkonzentrationen, ε ist die Faradaysche Konstante und w die Ueberführungszahl des Kations. Für $NaCl$ und KCl sind nach den obigen Rechnungen β_{12}, β_{22}, c_2'' und c_2'' bekannt, ebenso natürlich c' und c''. E ist von Jahn mit grosser Genauigkeit gemessen; man kann daher aus obiger Gleichung die Ueberführungszahl w berechnen. Die Ausrechnung ergiebt für die fünf von Jahn untersuchten Konzentrationsverhältnisse $\frac{0{,}02}{0{,}01}$, $\frac{0{,}03}{0{,}01}$, $\frac{0{,}04}{0{,}02}$, $\frac{0{,}05}{0{,}02}$, $\frac{0{,}06}{0{,}03}$ zwar keine konstanten Werte für w, jedoch eine Reihe, welche sich ganz gut der für höhere Konzentrationen bestimmten Wertereihe nach Kohlrausch und Holborn[1]) anschliesst. Goebel schliesst hieraus wiederum auf die Richtigkeit der von ihm berechneten Ionenkonzentrationen c_2. Jedoch auch dieser Schluss kann nach Meinung des Ref. nicht als zwingend betrachtet werden, da ja die Integralgleichung 4 nur exakt ist, wenn w konstant ist. Aendert sich w, wie Goebel annimmt, auch in so verdünnten Lösungen noch mit der Verdünnung, so kommt Gleichung 4 ja nur angenäherte Gültigkeit zu.

Eine einwandsfreie Prüfung der Nernstschen und Jahnschen Theorie liesse sich, wie Nernst selbst betont hat, nur dadurch bewerkstelligen, dass die Konstanten L, β_{12} und β_{22} auf einem unabhängigen Wege bestimmt würden. Dass die bisher benutzte Methode nicht zum Ziele führt, wird durch die Differenz zwischen den Rechnungsergebnissen von Jahn und Goebel wahrscheinlich gemacht. Beide Autoren finden nämlich für KCl und $NaCl$ verschiedene Gleichungen bestätigt, dadurch, dass sie den Konstanten auch verschiedene Werte beilegen. Für $NaCl$ stützen sich beide auf die Beobachtungen von Loomis, für KCl hält dagegen Jahn die Versuche von Loomis nicht für genau, da er nur mit den Beobachtungen von Abegg eine Bestätigung seiner Gleichungen erhalten kann. Auffällig ist, dass beide Autoren den Wechselwirkungskonstanten für KCl grössere Werte zuschreiben als für $NaCl$, während man doch nach dem sonstigen Verhalten der beiden Metalle und ihrer Stellung im periodischen System erwarten sollte, dass die Kaliumsalze sich mehr den „idealen" Elektrolyten nähern, wie auch die Befunde von W. Biltz[2]) nahelegen. Sackur.

1) Leitvermögen der Elektrolyte, Leipzig 1898.
2) Zeitschr. f. physik. Chemie **40**, 185 (1902).

VORTRÄGE.

Am 16. November hielt Privatdozent Dr. E. Müller-Dresden in Beuthen dem Zweigverein Oberschlesien des Vereins Deutscher Chemiker einen Vortrag:

Anschauliche Klarlegung einiger neuerer Begriffe der Elektrochemie.

Der Vortrag bezweckte, einige Begriffe, welche der neueren Elektrochemie geläufig sind, dem in der Technik stehenden Chemiker zum Verständnis zu bringen dadurch, dass sie an Hand einiger mechanischer Vorrichtungen erläutert wurden.

Es wurde ausgegangen von der Theorie der verdünnten Lösungen von van't Hoff und die Analogie, die zufolge derselben zwischen Gas- und gelöstem Zustand der Materie besteht, erörtert. Wie die kinetischen Vorstellungen über den Zustand der Gase zum Gasdruck, so führen dieselben, auf Lösungen übertragen, zum osmotischen Druck.

Dessen Wirkung wird an dem Steigen einer Zuckerlösung in einem Glasrohre gezeigt, das an eine mit einer tierischen Membran unten abgeschlossene, in Wasser tauchende Glasglocke angesetzt ist. Das Zustandekommen dieses Steigens wird an einem kleinen Vorlesungsapparate erläutert.

Wie die abnorme Dichte gewisser Gase zur Annahme einer Dissociation der Gasmoleküle und dadurch

bedingten erhöhten Molekülzahl geführt hat, so schliesst man aus der Analogie zwischen Gas- und gelöstem Zustande, dass in Lösungen mit abnorm hohem osmotischen Druck ebenfalls eine Dissociation der Moleküle des gelösten Stoffes besteht. Ein solches abweichendes Verhalten im osmotischen Drucke zeigen die Säuren, Salze und Basen.

So nimmt man z. B. an, dass in einer wässrigen Lösung von Kochsalz $NaCl$ dissociiert ist in Na und Cl.

Die für den Chemiker bei der Annahme, dass Na und Cl in freiem Zustande neben Wasser existieren können, entstehenden Bedenken werden dadurch beseitigt, dass darauf hingewiesen wird, dass z. B. Natrium in Lösung und metallisches Natrium zwei verschiedene Erscheinungsformen desselben Stoffes sind, ausgestattet mit verschiedenem Energie-Inhalt, die im Verhältnis der gegenseitigen Verwandelbarkeit stehen. Dies wird dadurch zur Anschauung gebracht, dass man den Vorgang der Dissociation

$$NaCl \rightleftarrows Na^{\cdot} + Cl' \qquad (1)$$

schreibt. Hierdurch wird gleichzeitig angedeutet, dass die Dissociationsprodukte, die man Ionen nennt, mit elektrischen Ladungen versehen sind, was aus den Erscheinungen beim Durchgang des elektrischen Stromes durch die Lösung gefolgert wird. Diese Spaltung der gelösten Moleküle nennt man elektrolytische Dissociation.

Es wird weiter darauf eingegangen, wie es möglich ist, dass positive und negative Ladungen in Lösung in freiem Zustande nebeneinander bestehen können, und die Bedeutung der Dielektrizitätskonstante für das Phänomen der Dissociation (nach Nernst) herangezogen. Es wird so auch eine Erklärung dafür gefunden, dass erst der Lösungsvorgang die Dissociation hervorruft.

Die beim Lösen von $NaCl$ in Wasser vor sich gehenden Veränderungen werden ebenfalls an einem mechanischen Modell demonstriert.

Es wird weiter auf die Natur der Ionen eingegangen und die Abegg-Bodländersche Theorie der Elektroaffinität besprochen (Beziehung zwischen Atomvolumen und Ladespannung, komplexe Ionen u. s. w.).

Aus der verschiedenen Ladespannung der Ionen wird die mehr oder minder grosse Vorliebe der Elemente zum Ionenzustand abgeleitet, die man Lösungsdruck, resp. elektrolytische Lösungstension nennt.

Dass z. B. die Metalle einen sehr verschiedenen Lösungsdruck haben, erkennt man unter Umständen daran, dass eines das andere aus dem Ionenzustande in den metallischen herausdrängt, während es selbst in den Ionenzustand übergeht. Dies wird gezeigt, indem ein Stück Zink in eine Lösung von Kupfersulfat getaucht wird, wobei es sich mit metallischem Kupfer bedeckt.

Der sich hierbei abspielende Vorgang

$$Zn + Cu^{\cdot\cdot} = Cu + Zn^{\cdot\cdot}, \qquad (2)$$

bei dem in der obigen Ausführung Wärme entsteht, kann auch so geleitet werden, dass dabei keine Wärme, sondern elektrische Energie erzeugt wird. Die Bedingung, unter der dies geschieht, wird allgemein für eine beliebige chemische Reaktion erörtert.

Obgleich im galvanischen Elemente Zink und Kupferion nicht direkt in Berührung kommen, spielt sich doch in Summa der gleiche Vorgang (2) ab. Zur Erklärung dieser scheinbaren Merkwürdigkeit wird auf den Mechanismus der Entstehung galvanischer Ströme nach Nernst eingegangen und der Zustand, der sich bei Berührung eines Metalles mit der gleichionigen Lösung herstellt, an einem Vorlesungsapparate veranschaulicht. An diesem wird auch der Begriff des Potentials erörtert und seine Berechnung nach Nernst abgeleitet.

Es werden dann die Vorgänge an unangreifbaren Elektroden bei der Elektrolyse der Schwefelsäure betrachtet, die Wasserstoff--Sauerstoffkette demonstriert und die Entstehung der galvanischen Polarisation besprochen. An einem mechanischen Modell wird gezeigt, wie eine Kraft, die in einer Richtung wirkt, eine gleiche und entgegengesetzte derart erzeugt, dass die letztere ein Maximum hat. An Hand dieses Apparates wird die Erscheinung der Zersetzungsspannung besprochen.

Schliesslich wurde noch die Art und Weise der Fortpflanzung des elektrischen Stromes im Leiter zweiter Klasse betrachtet und auf die Wanderung der Ionen eingegangen, die an einem schon früher beschriebenen Apparate[1]) demonstriert wurde.

1) Diese Zeitschrift **6**, 589 (1900).

Am 29. November hielt vor der Deutschen chemischen Gesellschaft im Hofmann-Haus zu Berlin unter dem Vorsitz von Liebermann-Charlottenburg Professor Dr. J. H. van't Hoff einen zusammenfassenden Vortrag:

Über die Phasenlehre.

Der zahlreich besuchten Versammlung wohnten auch eine Reihe auswärtiger Mitglieder bei, unter denen Beckmann-Leipzig, Engler-Karlsruhe, Lepsius-Griesheim, Ostwald-Leipzig genannt seien.

Der Vortragende führte ungefähr folgendes aus: Die Phasenlehre entstand aus der 1876 von J. Willard Gibbs entwickelten Theorie, die auf thermodynamischer Grundlage erwachsen ist, und entwickelte sich insbesondere durch die seit 1884 von Roozeboom und seinen Schülern ausgeführten experimentellen Arbeiten. Noch ehe die Gibbssche Theorie durch Ostwalds Uebersetzung bekannt wurde, sind schon 1884 von van't Hoff in seinen „Études de dynamique chimique" wesentliche Teile der Phasenlehre unabhängig und auf Grund molekulartheoretischer Anschauungen entwickelt worden, die sogar in mancher Beziehung über Gibbs hinausgehen. Der Wert der Lehre besteht vornehmlich in der Schaffung einer rationellen Klassifikation der „heterogenen" chemischen Gleichgewichte. Diese bestehen aus mehreren „Phasen", d. h. mechanisch voneinander trennbaren Teilen, wie Gas, Flüssigkeit, feste Stoffe.

Nach Gibbs gilt der Satz:

„Ein System von r Phasen und n unabhängig veränderlichen Bestandteilen ist $n + 2 - r$ Veränderungen der Phasen fähig."

Für einen Bestandteil ($n = 1$), z. B. Wasser, sind im Gleichgewicht der drei Phasen ($r = 3$) Dampf, Wasser, Eis keine ($n + 2 - r = 0$) Veränderungen der Temperatur oder des (Dampf-) Druckes möglich. (Nur die Menge der Phasen ist variabel).

Chemische Bedeutung gewinnt die Regel besonders bei Systemen aus mehreren Bestandteilen ($n > 1$); unter den Fall $n = 1$ fallen auch einige chemische Veränderungen von Stoffen, wie die Uebergänge in allotrope, isomere und polymere Formen. So verwandelt sich das bei 168° schmelzende NH_4NO_3 bei Abkühlung unter 124° aus regulären in rhomboedrische Formen; die Temperatur 124° stellt also einen Punkt dar, wo zwei feste Formen und der Dampf ($r = 3$) für einen Stoff ($n = 1$) bestehen und deshalb keine Veränderlichkeit vorhanden ist. Hervorzuheben ist, dass die unter gewöhnlichem Druck gemessenen Schmelz- resp. Umwandlungspunkte nicht streng dem Unveränderlichkeitspunkt der Phasenlehre entsprechen, der nur für den Dampfdruck der betreffenden Substanz gilt. Bei Eis z. B. ist letzterer 5 mm, was als „Tripelpunkt" die Temperatur + 0,007° ergiebt, da 1 Atmosphäre Druckverminderung den Schmelzpunkt von 0°, wo er bei Atmosphärendruck liegt, um 0,007° erhöht.

Als Beispiel von Systemen zweier Bestandteile ($n = 2$) wurden der bei 33° eintretende Vierphasenpunkt des Glaubersalzes (Na_2SO_4 10 H_2O, Na_2SO_4, Lösung, Dampf) und der bei 28° liegende des Chlorcalciums ($CaCl_2$ 6 H_2O, $CaCl_2$ 4 H_2O, Lösung, Dampf) ausgeführt, wo Roozeboom die unveränderliche Konzentration der Lösung zu 164 $CaCl_2$ 1000 H_2O und den unveränderlichen Druck des Dampfes zu 6,8 mm Hg-Druck ermittelte.

Einen Fall für $n = 3$ und fünf unveränderlichen Phasen untersuchte van't Hoff selbst in den Existenzbedingungen des Astrakanits aus Na_2SO_4, $MgSO_4$ und H_2O: beim Anrühren des Doppelsalzes Astrakanit $Na_2Mg(SO_4)_2$ 4 H_2O mit 13 Mol H_2O pro Mol erstarrt unter 22° das Gemisch zu den beiden festen Salzen Na_2SO_4 10 H_2O und $MgSO_4$ 7 H_2O, die ihrerseits über 22° wieder zu Astrakanit und Lösung sich umwandeln.

Für $n = 4$ ist der erste Fall von van't Hoff und Reicher und hernach von Meyerhoffer und Saunders behandelt worden: nach einer Beobachtung von Schiff verflüssigt sich allmählich ein Gemisch von Glaubersalz und Chlorkalium oberhalb + 4°, indem es in Glaserit $K_3Na(SO_4)_2$, Kochsalz und eine Lösung übergeht, so dass bei 4° die genannten vier festen Stoffe mit Lösung und Dampf, also in sechs Phasen koexistieren können.

Alle genannten Fälle maximaler Phasenzahl sind z. B. durch die unveränderliche Zusammensetzung der dabei vorkommenden Lösungen charakterisiert.

Die Methoden zur Feststellung der Multipelpunkte sind entweder der Beckmannsche Apparat, der beim Zusammenbringen der Bestandteile sich auf die Temperatur des gesuchten Punktes einstellt, oder das Dilatometer, welches bei allmählicher Temperaturänderung der Bestandteile das Eintreten von Umwandlungen durch die sprungweise Aenderung der Volumina markiert, oder, drittens, die systematische Krystallisation bei verschiedenen Temperaturen.

Der zweite Teil des Vortrages beschäftigte sich mit den Systemen, für die die Phasenzahl $r < n + 2$, welche

Fig. 257.

also Veränderungen ($n + 2 - r$) zugänglich sind. Von praktischem Interesse sind nur die Phasenzahl $r = n + 1$, wo eine freie Verfügung, z. B. über die Temperatur, den Zustand des Systems definiert. So ist für Wasser

Fig. 258.

und Dampf für jede (beliebige) Temperatur die Dampfdichte bestimmt, während beim Fehlen von Wasser auch bei festgelegter Temperatur der Dampfdruck geändert werden kann.

Für zwei Bestandteile, z. B. Salz und Wasser, ist bei gewählter Temperatur erst für drei Phasen Bestimmtheit der Phasenzusammensetzung erreicht, nämlich wenn Salz am Boden liegt, und Lösung und Dampf daneben bestehen. Dann ist die Konzentration der Lösung die

unveränderliche Sättigungskonzentration, und z. B. unabhängig von der Menge des festen Salzes.

Drei Bestandteile erfordern bei festgesetzter Temperatur noch vier Phasen, um das System zu definieren, also z. B. ausser Lösung und Dampf noch zwei Bodenkörper. Den einfachsten derartigen Fall zeigt das Diagramm Fig. 257, worin die Koordinaten den Lösungsgehalt an KCl (Ordinate) und $NaCl$ (Abscisse) wiedergeben. Dann bedeutet bei der festgesetzten Temperatur der Punkt A die Sättigungskonzentration an KCl (ohne $NaCl$), B diejenige an $NaCl$ (ohne KCl), die Punkte von A bis C diejenige an KCl bei zunehmendem $NaCl$-Zusatz, von B bis C diejenige an $NaCl$ bei zunehmendem KCl-Zusatz; erst der beiden Kurvenlinien gemeinsame Punkt C definiert eine bestimmte Lösung, da zwei Bodenkörper, KCl und $NaCl$, die Zahl der Phasen auf vier bringen.

Fig. 259.

Aehnlich, nur etwas komplizierter, ist der Fall, wo ausser den beiden Salzen, wie K_2SO_4 und $MgSO_4$, auch ein aus ihnen entstehendes Doppelsalz, $K_2Mg(SO_4)_2$ $6\,H_2O$ (Schönit) als Bodenkörper auftreten kann, wie Fig. 258 zeigt.

Solche Diagramme können z. B. dazu dienen, vorauszusagen, welche Salze bei (isothermer) Wasserentziehung sich aus einer Lösung ausscheiden werden, und unter welchen Lösungen ein Doppelsalz als Bodenkörper existenzfähig ist; und wenn man, wie in Fig. 259, solche Diagramme für verschiedene Temperaturen einträgt, so erkennt man auch etwaige Temperaturgrenzen des Existenzgebiets von Doppelsalzen, wie Astrakanit.

Komplizierter werden die Verhältnisse bei Systemen aus vier Bestandteilen, wo drei Bodenkörper bei gegebener Temperatur nötig sind, um Lösung und Dampf zu definieren. Die Diagramme müssen dann räumlich werden, um für jeden Bodenkörper eine Koordinate zu schaffen. (Zur grossen Belustigung des Auditoriums erzählte der Vortragende, wie er seinerzeit mit einem solchen räumlichen Diagramm-Modell eine Stadtbahnfahrt zur Akademie machte und ein mitreisender Herr nach sorgfältiger Betrachtung seinem Sohne eröffnete,

Fig. 260.

das Modell stelle das Gerippe eines Frosches vor.) Selbst die ebenen Projektionen (Fig. 260) fallen oft recht unübersichtlich aus. Sehr viel anschaulicher werden sie

Fig. 261.

jedoch, wenn man die Maassstäbe der Koordinaten willkürlich wählt, derart, dass alle Felder rechteckig werden, wie es die aus Fig. 260 entstandene Fig. 261 zeigt, die leicht einen Ueberblick über die Koexistenzmöglichkeiten der Bodenkörper verschafft.

Zur Aufsuchung der Umwandlungspunkte, in denen die Lösungen verschiedener Bodenkörper identisch werden müssen, dient neben dem oben erwähnten Dilatometer und der direkten Bestimmung der Löslichkeiten entweder das Tensimeter, welches die Gleichheit der Dampfspannungen anzeigt, oder die Cohensche Methode der Messung des Verschwindens elektromotorischer Kräfte von passend gewählten Elektroden, die auf die charakteristischen Ionen dieser Lösungen reagieren.

Zum Schluss ging der Vortragende auf die wichtige Frage ein, ob auch Systeme von mehr als $n + 2$ Phasen denkbar seien. In der That sind solche Fälle in den Umwandlungserscheinungen inaktiver (racemischer) Stoffe in ihre optisch aktiven Komponenten festgestellt, wie bei $NaClO_3$, das unter seiner gesättigten Lösung (und Dampf) aus optisch inaktiven Krystallen in zwei entgegengesetzt gleiche, aktive Modifikationen sich umwandelt. Diesen scheinbaren Widerspruch gegen die Phasenregel beseitigt eine dem Vortragenden mündlich gegebene Erklärung von W. Nernst, die etwa folgendes anführt: Die Thermodynamik, welche die einzige Voraussetzung der Gibbsschen Phasenregel ist, vermag nicht zwischen Stoffen zu unterscheiden, die keine energetische Verschiedenheit besitzen, wie die optischen Antipoden, deren Umwandlung ineinander keine Arbeit kostet oder gewinnen lässt. Im Sinne der Phasenregel sind also die beiden optischen Antipoden nicht als verschiedene Phasen aufzufassen, obwohl sie es nach der Gibbsschen Definition einer Phase sind.

Auch hierin zeigt sich der vorwiegend formale Wert der Phasenlehre, die eine molekulartheoretische Behandlung der chemischen Gleichgewichtsprobleme niemals ersetzen oder überflüssig machen kann.

Bei gemeinsamem Abendessen vereinigten sich im Palast-Hotel eine grössere Zahl von Mitgliedern mit dem Vortragenden, und von den Tischreden sei die des Herrn Engler-Karlsruhe hervorgehoben, der im Namen der auswärtigen Mitglieder dem Vortragenden den Wunsch aussprach, dass, wie sein Landsmann, der Sagenheld Siegfried, so auch er, der Held der Wissenschaft, in deutschen Landen seine dauernde Heimat finden möge.

R. A.

PATENTNACHRICHTEN
für die elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Patentanmeldungen.

(Text und Abbildungen dieser Anmeldungen können im Patentamte eingesehen werden. Bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Datum der Auslage ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig. Auszüge aus diesen Anmeldungen können von den Abonnenten dieser Zeitschrift durch Vermittlung der Verlagsbuchhandlung bezogen werden.)

Ausgelegt am 4. Dezember 1902:

Ekenberg, Göteborg, Vakuum-Verdampfapparat, bei welchem die auf einem darin angeordneten drehbaren Körper eingedampfte Masse abgeschabt wird. E. 8028 vom 5. 12. 01. Kl. 12a.

Lampé und Preuss, Frankfurt a. M., Verfahren zur Herstellung von basischem Bleikarbonat. L. 16285 vom 8. 1. 02. Kl. 22f.

Luft, Lemberg, Verfahren zur Darstellung plastischer Massen. L. 16732 vom 28. 4. 02. Kl. 39b.

Schmieder, Lipine, O.-S., Verfahren zur Gewinnung von Zink in einem Schachtofen. Sch. 18544 vom 25. 3. 02. Kl. 40a.

Am 8. Dezember 1902:

Knigge und van Holt, Homberg a. Rh., Verfahren der Oberflächenhärtung von Eisen. K. 21780 vom 17. 8. 01. Kl. 18c.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., Verfahren zur Darstellung von Alkalimetallen. C. 10649 vom 26. 3. 02. Kl. 40a.

Naef, New York, Mechanisch bewegte Auflockerungsvorrichtung für feinkörnige Beschickung von Schachtöfen. N. 5767 vom 4. 10. 00. Kl. 40a.

Patenterteilungen.

Erteilt am 8. Dezember 1902:.

Luhmann, Münster i. W., und Schütz, Wurzen i. S., Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung reiner Kohlensäure aus Carbonaten der alkalischen Erden in ununterbrochenem Betriebe. Nr. 138386 vom 11. 4. 01. Kl. 12i.

Erdmann, Opladen, Verfahren zur Darstellung von Phosphoroxychlorid. Nr. 138392 vom 16. 8. 01. Kl. 12i.

Darmstädter, Darmstadt, Verfahren zur Wiedergewinnung von Chromsäure aus Chromoxydsalz-Lösungen auf elektrolytischem Wege; Zusatz zu Pat. 117949. Nr. 138441 vom 8. 6. 00. Kl. 12n.

Moest, Höchst a. M., Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Alkoholen, bezw. Aldehyden oder Ketonen aus Salzen von Carbonsäuren. Nr. 138442 vom 12. 5. 01. Kl. 12o.

Chemische Fabriken vorm. Weiler-ter-Meer, Uerdingen a. Rh., Verfahren zur Reduktion von Nitro-, Azoxy-, Azo- und Hydrazoverbindungen. Nr. 138496 vom 14. 8. 00. Kl. 12q.

Siemens & Halske, A.-G., Berlin, Verfahren zur Erzielung einer glänzenden Oberfläche auf Kohleteilen. Nr. 138448 vom 7. 7. 01. Kl. 21e.

Lux, Heidelberg, Quecksilbervoltameter. Nr. 138400 vom 4. 5. 02. Kl. 21c.

Moore Electrical Comp., New York, Verfahren zur Beleuchtung mit Vakuumröhren. Nr. 138451 vom 10. 7. 01. Kl. 21f.

Keyzer, Amsterdam, Bogenlampe mit Carbidelektroden. Nr. 138467 vom 8. 9. 01. Kl. 21f.

Becker, Köln-Nippes, Elektrischer Glasschmelzofen. Nr. 138416 vom 3. 4. 00. Kl. 32a.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., Verfahren zur Darstellung von Alkalimetall. Nr. 138368 vom 23. 10. 01. Kl. 40a.

Hippe, Kopenhagen, Verfahren zum Färben von Marmor, Cement und dergl. Nr. 138462 vom 25. 1. 01. Kl. 80b.

Vereinigte Staaten von Nordamerika.

Patenterteilungen. 1902. (Fortsetzung.)

(Vergl. diese Zeitschrift 8, S. 929.)

Bary, Paris, Verfahren zur elektrischen Pulverisierung von Metallen. Nr. 700399. Zerstäubung eines aus einer feinen Oeffnung ausströmenden, flüssigen, in den Stromkreis eingeschalteten Metallstranges durch einen starken elektrischen Strom.

Buchner, Mannheim, Verfahren zur Darstellung keramischer Produkte (Diaphragmen). Nr. 700673. Zwei Teile vorher geschmolzene Thonerde (Korund aus Goldschmidts Thermit-Prozess) werden mit einem Teil Kaolin zu einer plastischen Masse angemacht und gebrannt[1]).

Sadtler, Philadelphia, Extraktion von Metallen aus Erzen und Abfällen. Nr. 700563. Man behandelt sulfidische Zinkerze mit einer alkalischen Natriumhypochloritlösung, trennt vom ausgeschiedenen Schwefel, scheidet das gelöste Zink elektrolytisch ab und regeneriert die Lösung im Anodenraum desselben Elektrolyseurs.

Buchner, Mannheim, Reduktion von Nitro- und Azokörpern (Nr. 700670 bis 672) mit Zinn- oder Kupferkathoden in alkoholisch-salzsaurer Lösung oder Suspension.

Waters, Salida, Colo., Erzscheider. Mr. 700711.

Miller, Mount Pleasant, Pa., Verfahren zur Behandlung von Erzen. Nr. 700530. Erz wird mit Asbest, einem Flussmittel und mit Kaliumpermanganat oder einem anderen Oxydationsmittel erhitzt oder geröstet.

Ellershausen und Sulphid Reduction Lim., London, Behandlung komplexer Erze. Nr. 700311. *Pb*-, *Ag*- und *Zn*-haltige Erze werden hoch erhitzt und der Hüttenrauch mit Wasser kondensiert. Die *Pb*-, *Ag*- und ein Teil der *Zn*-Verbindungen setzen sich als Schlamm (*a*) ab, der mit rohem, natriumsulfithaltigem, kaustischem Alkali geschmolzen wird. Blei bleibt dabei als Metall zurück. Die wässrige Lösung (*b*) der Schmelze hinterlässt Zinksulfid. Die zinksulfathaltigen Waschwässer von (*a*) werden mit (*b*) gemischt, wobei Zinkhydroxyd ausfällt und Natriumsulfat gebildet wird.

1) Die deutsche Steinzeugwarenfakrik in Friedrichsfeld fabriziert diese Diaphragmen, welche sich durch grosse Säurebeständigkeit und geringen Widerstand auszeichnen.

Bair und Soc. anonyme „Le Carbone", Levallois-Perret, Primärbatterie (Nr. 700598) mit konstruktiven Neuerungen.

Klepetko und Evans, Great Falls, Mont., Röstofen (Nr. 700339) mit etagenförmig übereinander angeordneten, an einem vertikalen, rotierenden Schaft befestigten Herden.

Lombard, Boston, und Jevell Storage Battery Comp., Pittsfield, Mass., Akkumulator. Nr. 700210. Schmale Streifen von leicht oxydierbarem Metall (*a*) werden, mit solchen aus schwer oxydierbarem (*b*) abwechselnd übereinander aufgeschichtet, zwischen Rahmen festgehalten. Die aus (*a*) rasch gebildete, aktive Masse wird durch (*b*) festgehalten.

— Akkumulator. Nr. 700665. Durch leitende Rahmen zusammengehaltene, horizontal übereinandergeschichtete Bleistreifen.

Moore, New York, Apparat zur Erzeugung von Schwefeldioxyd. Nr. 700537.

Marquette und Nelson, Baltimore, Amalgamator. Nr. 701212.

Bennett, San Francisco, Primärbatterie. Nr. 701253 Scheibenförmige Elektroden werden zusammen mit von dem Elektrolyten durchtränkten Papier- u. s. w. Scheiben auf einen Kern aufgezogen.

NEUE BÜCHER.

Jahrbuch der Elektrochemie. VIII. Jahrgang. Fortschritte des Jahres 1902. Begründet von Nernst und Borchers, herausgegeben von Dr. H. Danneel. Mit vielen Figuren. VIII und 725 Seiten. Preis 24 Mk. Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S. 1902.

Der neue Jahrgang dieser wertvollen Uebersicht ist gegen das Vorjahr in mehrfacher Hinsicht verändert Der Umfang ist, ein erfreuliches Zeichen für die wachsende Bedeutung der Elektrochemie, um etwa ein Fünftel gegen den letzten Band gewachsen, ohne dass jedoch der Preis deshalb erhöht worden wäre, was man mit Rücksicht auf die wünschenswerte Verbreitung dem Verlage ebenso wie den Mitarbeitern Dank wissen muss.

Die bisherigen Herausgeber haben ihr Amt in die Hände des langjährigen Mitarbeiters Dr. Danneel gelegt, und auch in der Mitarbeiterliste sind erhebliche Aenderungen zu verzeichnen, indem der grösste Teil des bisher von Professor Borchers bearbeiteten Gebietes von den Herren Askenasy und von Kügelgen übernommen worden, die Akkumulatoren (Theorie und Praxis) von Mugdan und ein Teil des wissenschaftlichen Teiles ausserdem von Harms bearbeitet ist.

Man darf dem Jahrbuch das Zeugnis ausstellen, dass es getreu im Sinne der bisherigen Bände weiter fortgeführt worden ist, und dass es sowohl in wissenschaftlicher wie technischer Hinsicht sich ganz auf der früheren Höhe zu halten gewusst hat. Die Berichterstattung ist wiederum ausführlich genug gehalten, um für die meisten Zwecke ein Zurückgreifen auf die Originalarbeiten überflüssig zu machen.

Man darf hoffen und wünschen, dass der vorliegende Band sich die alten Freunde erhalten und neue erwerben möge. R. A.

Die radioaktiven Stoffe nach dem gegenwärtigen Stande der wissenschaftlichen Erkenntnis. Von K. Hofmann. 54 Seiten. Preis 1,60 Mk. Verlag J. A. Barth, Leipzig 1903.

Die vorliegende Monographie stellt sich die dankenswerte Aufgabe, die Litteratur und die Forschungsresultate über die merkwürdigen radioaktiven Substanzen zusammenzufassen, die trotz der kurzen, seit ihrer Entdeckung verstrichenen Zeit bereits zu erheblichem Umfang angewachsen sind. Derartige Monographieen aus kundiger Hand, — und als solche erweist sich hier die des Verfassers — sind von ausserordentlichem Nutzen für jeden, der die Entwicklung eines spezielleren Gebietes nicht von Anfang an auf Schritt und Tritt verfolgt hat. Und kein Chemiker sollte versäumen, sich über dieses ausserordentlich interessante Gebiet zu orientieren, denn „die Entdeckung der radioaktiven Elemente bedeutet einen Schritt in vorher vollkommen unbekannte Gebiete der Physik und Chemie", und man darf vielleicht hinzufügen, dass die Entwicklung dieses Gebietes wahrscheinlich fundamentale Aufschlüsse über

das Wesen der Materie liefern wird. Es lohnt sich also, sich der guten Führung dieses wohlgelungenen Werkchens anzuvertrauen. R. A.

Sichtbare und unsichtbare Bewegungen. Vorträge auf Einladung des Vorstandes des Departements Leiden der Maatschappij tot Nut van't Algemeen im Februar und März 1901, gehalten von H. A. Lorentz. Unter Mitwirkung des Verfassers aus dem Holländischen übersetzt von G. Siebert. 123 Seiten mit 40 Abbildungen. Verlag von Vieweg & Sohn, Braunschweig 1902. Preis 3 Mk.

Es sind dies sieben Vorträge mit den Ueberschriften: Geradlinige Bewegung, Krummlinige Bewegung, Schwingende Bewegung und Lichtstrahlen, Lichtschwingungen, Molekularbewegungen, elektrische Erscheinungen, Die Erhaltung der Energie. Ueber den Inhalt lässt sich im einzelnen nichts besonderes sagen, es genügt, darauf hinzuweisen, dass alles vollkommen einwandsfrei ist, wie übrigens in Anbetracht der Person des Vortragenden nicht anders zu erwarten war. Um auf die Anordnung des Stoffes und die Art der Darstellung einzugehen, müsste man mehr ins einzelne sich vertiefen, als es bei einer Besprechung, die, wie in diesem Falle, nur anzuerkennen, aber nichts auszusetzen hat, zweckmässig ist. Es mag nur gesagt sein, dass der jüngere Student nicht weniger als der Laie, der sich Kenntnis über die hier behandelten wichtigen Anschauungen und Theorieen der modernen Physik verschaffen möchte, nicht leicht ein Buch finden wird, nach welchem er sich über die Grundbegriffe und die Grundlagen der Lehre von den Bewegungen besser Klarheit verschaffen kann, als nach diesem. H. D.

Schutz der Staubarbeiter. Von Ingenieur Karl Hauck, k. k. Gewerbeinspektor. Sonderabdruck aus der Zeitschrift für Gewerbe-Hygiene, Unfall-Verhütung und Arbeiter-Wohlfahrts-Einrichtungen. Verlag der „Zeitschr. f. Gewerbe-Hygiene", Wien. Preis 1,50 Mk. 13 Seiten mit 22 Figuren.

Verf. bespricht die verschiedenen Methoden, die zur Verhütung, Entfernung oder Unschädlichmachung des Staubes bekannt sind, und giebt an der Hand einer Uebersicht über die gefährlichsten Staubindustrieen Ratschläge, welche Methoden und wie diese in den einzelnen Industriezweigen mit dem Maximum des Quotienten Erfolg/Kosten anzuwenden sind, indem er sowohl die allgemeinen Gesichtspunkte erörtert, wie auch einzelne Entstäubungs- oder Staubverhütungs-Vorrichtungen an Figuren erläutert. Man sieht aus dem Ganzen, dass einer genügenden Ausübung der Staubhygiene im allgemeinen mehr ungerechtfertigte Vorurteile und Gleichgültigkeit im Wege stehen, als die dadurch erwachsenden Kosten.

Bei dieser Gelegenheit sei auf die Zeitschrift für Hygiene besonders hingewiesen, die wegen ihrer wahrhaft humanen Tendenz, wie auch wegen der interessanten, in ihr erscheinenden Artikel allgemeine Beachtung verdient. H. D.

HOCHSCHUL- UND PERSONAL-NACHRICHTEN.

Heidelberg. Dr. Kalähne habilitierte sich für Physik.

Leipzig. Auf den Lehrstuhl für theoretische Physik wurde a. o. Professor Des Coudres aus Würzburg berufen und wird dem Rufe Folge leisten.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie (früher Deutsche Elektrochemische Gesellschaft).

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Landtagsabgeordneten Dr. H. T. Böttinger, Elberfeld, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Bunsen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit, und zwar nach dem Auslande unter Kreuzband, nach dem Inlande ohne solches, wie bei Tageszeitungen. Die Nachlieferung fehlender Nummern ist deshalb im Inlande möglichst bald bei der Bestell-Postanstalt nachzusuchen, ebenso ist diese — wie auch die Geschäftsstelle — von Adressenänderungen zu benachrichtigen. Etwaige weitere Mitteilungen über fehlende Hefte, insbesondere vom Auslande, sind an die Geschäftsstelle zu richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

Namenfolge

des

8. Bandes der *Zeitschrift* für Elektrochemie.

Die in Klammern ( ) stehenden Zahlen verweisen auf Patentnachrichten oder Litteraturhinweise ohne besprechenden Text.

Sachfolge.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.